

ROOM TEMPERATURE SETTING COMPOSITION

Publication number: JP2001072855

Publication date: 2001-03-21

Inventor: TSURUOKA KAORU; WATABE TAKASHI

Applicant: ASAHI GLASS CO LTD

Classification:

- International: C09K3/10; C08L71/02; C08L83/12; C08L101/10;
C09D5/34; C09D163/00; C09D171/02; C09D183/12;
C09D201/10; C09D5/34; C09D163/00; C09D171/02;
C09D183/12; C09D201/10; C09K3/10; C08L71/00;
C08L83/00; C08L101/00; C09D5/34; C09D163/00;
C09D171/00; C09D183/10; C09D201/02; C09D5/34;
C09D163/00; C09D171/00; C09D183/10; C09D201/02;
(IPC1-7): C09D5/34; C09D163/00; C09D171/02;
C09D183/12; C09D201/10; C08L71/02; C08L83/12;
C08L101/10

- European:

Application number: JP19990248562 19990902

Priority number(s): JP19990248562 19990902

Report a data error here

Abstract of JP2001072855

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a room temperature setting composition having a low viscosity, excellent in handleability, mechanical strength and adhesiveness, and enabling the cure rate to be adjusted in a wide range by making the composition include two kinds of specific polyoxyalkylene polymers and an epoxy resin as essential ingredients. **SOLUTION:** This composition comprises (A) a polyoxyalkylene polymer having at least one hydrolyzable silicon group of the formula SiX_2R_1 [R_1 is a 1-20C (substituted) monomvalent organic group; X is OH or the like], (B) a polyoxyalkylene polymer having at least one hydrolyzable silicon group of the formula SiX_3 which can be obtained by introducing an unsaturated group into the end of a polyoxyalkylene polymer having at least one OH and then reacting with the mercapto group of a silicon compound (e.g. 3-mercaptopropyltrimethoxysilane or the like) of the formula $\text{HS-R}_2\text{-SiX}_3$ (R_2 is a 1-17C divalent hydrocarbon) and (C) an epoxy resin (e.g. a bisphenol A-type epoxy resin or the like).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-072855

(43)Date of publication of application : 21.03.2001

(51)Int.Cl.

C08L 71/02
C08L 83/12
C08L101/10
// C09D 5/34
C09D163/00
C09D171/02
C09D183/12
C09D201/10
C09K 3/10

(21)Application number : 11-248562

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 02.09.1999

(72)Inventor : TSURUOKA KAORU
WATABE TAKASHI

(54) ROOM TEMPERATURE SETTING COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a room temperature setting composition having a low viscosity, excellent in handleability, mechanical strength and adhesiveness, and enabling the cure rate to be adjusted in a wide range by making the composition include two kinds of specific polyoxyalkylene polymers and an epoxy resin as essential ingredients.

SOLUTION: This composition comprises (A) a polyoxyalkylene polymer having at least one hydrolyzable silicon group of the formula SiX_2R_1 [R_1 is a 1-20C (substituted) monomvalent organic group; X is OH or the like], (B) a polyoxyalkylene polymer having at least one hydrolyzable silicon group of the formula SiX_3 which can be obtained by introducing an unsaturated group into the end of a polyoxyalkylene polymer having at least one OH and then reacting with the mercapto group of a silicon compound (e.g. 3-mercaptopropyltrimethoxysilane or the like) of the formula $\text{HS-R}_2\text{-SiX}_3$ (R_2 is a 1-17C divalent hydrocarbon) and (C) an epoxy resin (e.g. a bisphenol A-type epoxy resin or the like).

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

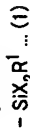
2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A polyoxyalkylene polymer (A) which has a hydrolytic silicon group expressed with a following formula (1). And after introducing an unsaturation group into an end of a polyoxyalkylene polymer which has a hydroxyl group. A polyoxyalkylene polymer (B) which has a hydrolytic silicon group which is obtained by making a sulfinhydril group of a silicon compound expressed with this unsaturation group and a formula (3) react, and which is expressed with a following formula (2), and a room-temperature-curing nature constituent (D) which uses an epoxy resin (C) as an essential ingredient.

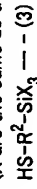


(Among a formula (1), a hydroxyl group or a hydrolytic basis, however two X may be the same, or may differ in an organic group univalent [substitution of the carbon numbers 1-20, or unsubstituted] in

R¹, and X)



(X are the same as the above among a formula (2).) three X may be the same or may differ.



(X are the same as the above among a formula (3).) three X may be the same or may differ. R² --- a divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-17.

[Claim 2]The room-temperature-curing nature constituent (D) containing an epoxy curing agent (E) according to claim 1.

[Claim 3]The room-temperature-curing nature constituent (D) containing a compound (F) which has simultaneously a hydrolytic silicon group and reactive functional groups other than hydrolysis nature in the same molecule according to claim 1 or 2.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]
[Field of the Invention]This invention relates to the room-temperature-curing nature constituent hardened under hygroscopic-surface-moisture existence.
[0002]
[Description of the Prior Art]The polyoxyalkylene polymer which has a hydrolytic silicon group at the end is used for the use of a coating composition, seal constituents, etc., such as sealant and adhesives, taking advantage of the feature that a hardened material has rubber elasticity. The polymer which has a hydrolytic silicon group which two hydrolytic bases per silicon atom indicated to JP.61-18582.B, JP.3-72527.A, and JP.3-47825.A as such a polymer combine is indicated. Such a polymer is dramatically excellent in the balance of physical properties, such as being able to obtain a flexible hardened material and excelling also in storage stability.

From performance in use being high, industrial production was actually carried out and the commercial scene is established in the use of adhesives, a water blocking material, etc. However, although a cure rate can be made to some extent quick by selection of a curing catalyst etc. by one side in the polymer which has a hydrolytic silicon group which two hydrolytic bases per silicon atom combine, Making it improve by leaps and bounds had a limit from reactivity with the water of a silicon group, and the limit was among the uses asked for a quick cure rate naturally. [0003]Moreover — it is a polymer which has a hydrolytic silicon group which three hydrolytic bases, per such a silicon atom combine has the characteristic that a cure rate is very quick, but. The molecular weight was inferior to the elongation and pliability of the hardened material which are acquired from 6000 or less and it being low molecular weight comparatively by hardening. [0004]As a method of improving storage stability in the polymer which has a hydrolytic silicon group which three hydrolytic bases per silicon atom combine, The polymer obtained by the urethane-ized reaction of polyoxypropylene polyol and an isocyanate substitution type trialkoxysilane compound in JP.10-245482.A. The constituent which consists of a curing catalyst and amino group substitution alkoxyisilane, Or in JP.10-245484.A, the mixture of the polyoxyalkylene polymer whose polyoxyalkylene polymer and molecular terminal whose molecular terminal is the Tori alkoxy silyl groups are an alkyl dialkoxy group is indicated. The polymer intrinsically obtained by the urethane-ized reaction of polyoxypropylene polyol and an isocyanate substitution type trialkoxysilane compound in this method is used. In order the reactivity of the polyoxypropylene polyol and the isocyanate group in this method is low and to obtain significant reaction velocity. Although use of reaction accelerators, such as various kinds of metal salt which a urethane-ized reaction may be sufficient as and is known for promotion of a reaction, was desirable, there was a case where alkoxy silyl groups caused hydrolysis and crosslinking reaction, and a polymer served as hyperviscosity with a small amount of moisture which remains in the system of reaction in that case, plentifully. Since it became hyperviscosity even if it originated in the urethane bond itself, it had a problem in workability.

[0005]By one side, it could not say that the polyoxyalkylene polymer which has a hydrolytic silicon group at the above-mentioned end was never excellent about the intensity of a hardened material,

and adhesive strength with adherend, but the use was restricted naturally. As a method of improving an adhesive property, the method of using together the polymer which has a hydrolytic silicon group, and an epoxy resin is proposed by JP.61-268720.A and JP.7-2828.B. Although it was effective in such a method improving the intensity and adhesive strength of a hardened material, in respect of the cure rate, it was not yet enough, and when using it especially as adhesives, the adhesive property was wanted to be revealed in shortest possible time.

[0006]And it applies for the room-temperature-curing nature constituent which uses as an essential ingredient the polymer and epoxy resin which have a hydrolytic silicon group which three hydrolytic bases per silicon atom combine in ten to Japanese-Patent-Application-No. 204041 specification by these people. As a polyoxyalkylene polymer which has a hydrolytic silicon group which three hydrolytic bases per silicon atom combine in this method, Although the polymer obtained by making the trimethoxysilane which is a hydrosilyl compound react to the end of a raw material polyoxyalkylene polymer to the polymer which introduced the unsaturation group is used, The trimethoxysilane which is the hydrosilyl compound used here had big difficulty on [such as a transfer and storage,] handling art from the problem of safe according to the disproportionation to Silang (SiH_4).

[0007]In this method, when hydrolysis and crosslinking reaction of a hydrolytic silicon group advanced promptly, while the cure rate of resin became quick, available time and what is called an open time had the fault [that it is short] of having elapsed and being hard to use it. Adjustment of adjusting freely generally, so that adjustment of the cure rate did not receive influence in the reactivity of the end although the thing possible to some extent was known by the kind of the various metal carboxylate which has a catalysis of a hardening reaction, basicity, an acidic compound, etc., etc., or selection of quantity it is called for that it can respond to various cure rates also industrially, and controllable art was freely searched for about hardenability.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In view of the above-mentioned problem, the polymer which has a hydrolytic silicon group industrially obtained easily considering the silane compound [handling / a silane compound] as a raw material is used for the purpose of this invention. It is dealt with by hypoviscosity, and excels in a sex, and excels in the mechanical strength of the hardened material after hardening, and adhesive strength with adherend, and is in moreover providing the hardenability constituent which can be adjusted in the range with a wide cure rate.

[0009]

[Means for Solving the Problem]Namely, a polyoxyalkylene polymer (A) in which this invention has a hydrolytic silicon group expressed with a following formula (1). And after introducing an unsaturation group into an end of a polyoxyalkylene polymer which has a hydroxyl group, . Are obtained by making a sulfinyl group of a silicon compound expressed with this unsaturation group and a formula (3) react. A polyoxyalkylene polymer (B) which has a hydrolytic silicon group expressed with a following formula (2), and a room-temperature-curing nature constituent (D) which uses an epoxy resin (C) as an essential ingredient are provided.

[0010]— $\text{SiX}_2\text{R}^1 \dots (1)$

(Among a formula (1), a hydroxyl group or a hydrolytic basis, however two X may be the same, or may differ in an organic group univalent [substitution of the carbon numbers 1-20, or unsubstituted] in R^1 , and X.)

— $\text{SiX}_3 \dots (2)$

(X are the same as the above among a formula (2).) three X may be the same or may differ.

$\text{HS-R}^2\text{-SiX}_3 \dots (3)$

(X are the same as the above among a formula (3).) three X may be the same or may differ. R^2 is a divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-17.

[0011]

[Embodiment of the Invention](Polyoxyalkylene polymer) The polyoxyalkylene polymer (B) which has a hydrolytic silicon group expressed with the polyoxyalkylene polymer (A) and the above-mentioned formula (2) which have a hydrolytic silicon group expressed with the above-mentioned formula (1) used in this invention so that it may state below, It is preferred to use as a raw material the

polyoxyalkylene polymer which has a functional group, to introduce a hydrolytic silyl group into a part or all of the functional group via an organic group, and to be manufactured. For example, what is indicated to JP,3-47825A, JP,3-72527A, and JP,3-79627A is mentioned.

(Raw material polyoxyalkylene polymer) As the polyoxyalkylene polymer (A) used in this invention, and a raw material polyoxyalkylene polymer of (B), the thing of the hydroxyl group end which makes cyclic ether etc. react and is manufactured is preferred under existence of a catalyst and existence of an initiator. This raw material polyoxyalkylene polymer may be on a straight chain, may be a letter of branching, or there may be with these mixtures.

[0012]As an initiator, the hydroxy compound etc. which have one or more hydroxyl groups can be used. As cyclic ether, ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, hexyleneoxide, a tetrahydrofuran, etc. are mentioned. As a catalyst, alkaline metal catalysts, such as a potassium system compound and a caesium system compound, a composite metal cyanide complex catalyst, a metalloporphyrin catalyst, etc. are mentioned.

[0013]As a functional group number, the raw material polyoxyalkylene polymer of 2-8 is preferred, and when a functional group number uses the thing of 2 or 3 as a raw material, it is especially desirable from the polyoxyalkylene polymer (A) and (B) which demonstrates the adhesive strength which was excellent greatly in pliability as the hardened material characteristic being obtained, as a raw material polyoxyalkylene polymer, the thing of the amount of polymers is preferred — further — the ratio of weight average molecular weight (Mw) and a number average molecular weight (Mn) — the narrow thing of molecular weight distribution with small Mw/Mn is preferred.

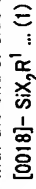
[0014]When the raw material polyoxyalkylene polymer of Mw/Mn which is different with the same number average molecular weight (Mn) compares, it has the feature that the viscosity of a polymer becomes low and the thing which has small Mw/Mn is excellent in workability. When it is going to adjust the viscosity of a polymer to a certain fixed level, the content of the polymer of low molecular weight decreases as the small thing of Mw/Mn. The polyoxyalkylene polymer which has by this a hydrolytic silicon group obtained considering this as a raw material. As for the hardened material produced by excelling in the hardening characteristics — the depth the hardenability at the time of hardening becomes good — compared with the case where the large thing of Mw/Mn is used as a raw material, and hardening, the elongation of a hardened material serves as high intensity large also what has a the same elastic modulus.

[0015]The raw material polyoxyalkylene polymer of the amount of polymers, it can obtain by the method of using a composite metal cyanide complex catalyst, the method of quantifying many and carrying out polymers quantification by [which manufactured using the alkali catalyst etc.] making many halogenated compounds, such as a methylene chloride, the polyoxyalkylene polymer of low molecular weight react comparatively, etc. As for the small raw material polyoxyalkylene polymer of Mw/Mn, what is obtained considering a composite metal cyanide complex as a catalyst is preferred. The complex which uses zinchexacyano cobaltate as the main ingredients as a composite metal cyanide complex is preferred, and ether and/or an alcoholic complex are especially preferred. The presentation can use what is intrinsically indicated to JP,46-27250B. In this case, as ether, ethyleneglycol dimethyl ether (glyme), diethylene glycol dimethyl ether (jig lime), etc. are preferred, and especially glyme is preferred from a point of the handling at the time of manufacture of a complex. As alcohol, t-butanol is preferred.

[0016]As a molecular weight of a raw material polyoxyalkylene polymer, the thing of 6,000-50,000 is preferred at a number average molecular weight (Mn), and, specifically, especially the thing of 8,000-20,000 is preferred. As Mw/Mn of a raw material polyoxyalkylene polymer, 1.7 or less are preferred, 1.6 or less are still more preferred, and 1.5 especially or less are preferred.

[0017]As a raw material polyoxyalkylene polymer, the copolymer of a polyoxyethylene, polyoxypropylene, polyoxy butylene, polyoxy hexylene, polyoxy tetramethylen, and two or more sorts of cyclic ether is specifically mentioned. Especially a desirable raw material polyoxyalkylene polymer is the polyoxypropylene polyol of 2 - 6 value, and are polyoxypropylene diol and polyoxypropylene triol especially. When using for the method of the following (b) or (**), the polyoxyalkylene polymer of unsaturation groups, such as an allyl and polyoxypropylene monoox, can also be used.

(Polyoxyalkylene polymer (A)) A polyoxyalkylene polymer (A) has a hydrolytic silicon group expressed with the end or side chain of a chain with a following formula (1).

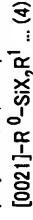


(Among a formula (1), a hydroxyl group or a hydrolytic basis, however two X may be the same, or may differ in an organic group univalent [the substitution of the carbon numbers 1-20 or unsubstituted] in R¹, and X.)

R¹ in formula (1) is a univalent organic group the substitution of the carbon numbers 1-20, or unsubstituted, and a with a carbon number of eight or less alkyl group, a phenyl group, or a fluoro alkyl group is preferred. A methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, a hexyl group, a cyclohexyl group, a phenyl group, etc. are raised, and, specifically, especially a methyl group is preferred. When two or more R¹ exists, those R¹ may be the same or may differ.

[0019]As a hydrolytic basis in X, a halogen atom, an alkoxy group, an acyloxy group, an alkenyloxy group, a carbamoyl group, an amino group, an aminoxy group, a KETOKISHI mate group, etc. are mentioned, for example. As for the carbon number of the hydrolytic basis which has a carbon atom among these, six or less are preferred, and four especially or less are preferred. The viewpoint of hydrolysis nature being quiet and being easy to deal with it among these to especially an alkoxy group is preferred. Especially as an alkoxy group, a methoxy group and an ethoxy basis are preferred, and a methoxy group is the most preferred.

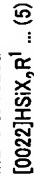
[0020]That is, it is preferred that it is especially the structure of having an alkyl dialkoxy silyl group, as a hydrolytic silicon group expressed with a following formula (1), and a methyl dimethoxy silyl group is the most preferred. The hydrolytic silicon group expressed with a formula (1) is usually introduced into a raw material polyoxyalkylene polymer via an organic group. That is, as for a polyoxyalkylene polymer (A), it is preferred to have a basis expressed with a formula (4).



(R⁰ of a divalent organic group, R¹, and X is the same as that of the above among a formula (4).)

Although the method in particular of introducing a hydrolytic silicon group to a raw material polyoxyalkylene polymer is not limited, it can be introduced, for example by (b) of the following - the method of (**).

(**) A method to which the hydrosilyl compound expressed with it by a formula (5) after introducing an unsaturation group into the end of the polyoxyalkylene polymer which has a hydroxyl group is made to react.



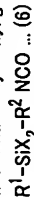
(R¹ and X are the same as the above among a formula (5).)

The method of making the compound which has an unsaturation group and a functional group react to the terminal hydroxyl groups of the polyoxyalkylene polymer which has a hydroxyl group, and combining it by the ether bond, the ester bond, a urethane bond, or carbonate combination as a method of introducing an unsaturation group, is mentioned. As an unsaturation group here, CH₂=CH-

R⁻ (R⁻ is a divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-18) is preferred. As for R⁻, it is preferred that it is a hydrocarbon group of the carbon numbers 1-5. Especially as an unsaturation group, an allyl group is preferred. Especially as a compound which has an unsaturation group and a functional group, allylchloride is preferred, and the hydroxyl group of the polyoxyalkylene polymer which has a hydroxyl group can be used as an allyloxy group by using this. When polymerizing alkylene oxide, the method of introducing an unsaturation group into the side chain of a raw material polyoxyalkylene polymer can also be used by adding and carrying out copolymerization of the unsaturation group content epoxy compounds, such as allyl glycidyl ether.

[0023]When making a hydrosilyl compound react, catalysts, such as a platinum system catalyst, a rhodium system catalyst, a cobalt system catalyst, a palladium system catalyst, and a nickel series catalyst, can be used. Platinum system catalysts, such as chloroplatinic acid, platinum metal, a platinum chloride, and a platinum olefin complex, are preferred. As for the reaction to which a hydrosilyl compound is made to react, it is preferably preferred to carry out at the temperature of 60-120 °C for several hours 30-150 °C.

[0024](**) A method to which the compound expressed with the end of the polyoxyalkylene polymer which has a hydroxyl group by a formula (6) is made to react.



(R¹ and X are the same as the above among a formula (6).) R² is a divalent hydrocarbon group of the

carbon numbers 1-17.

A publicly known urethane-ized catalyst may be used in the case of the above-mentioned reaction. As for the above-mentioned reaction, it is preferably preferred to carry out at the temperature of 50-150 °C for several hours 20-200 °C.

[0025](*) After making polyisocyanate compounds, such as tolylene diisocyanate, react to the end of the polyoxyalkylene polymer which has a hydroxyl group and considering it as an isocyanate group end, Method R¹-SiX₂-R²W to which W basis of the silicon compound expressed with a formula (7) to this isocyanate group is made to react ... (7)

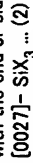
(R¹, R², and X are the same as the above among a formula (7)). Active hydrogen containing group as which W is chosen from a hydroxyl group, a carboxyl group, a sulfinyl group, and an amino group (the 1st class or the 2nd class).

(*) A method to which the unsaturation group and the sulfinyl group of a silicon compound expressed with the formula (7) whose W is a sulfinyl group are made to react after introducing an unsaturation group into the end of the polyoxyalkylene polymer which has a hydroxyl group.

[0026] The method and unsaturation group which introduce an unsaturation group are the same as that of what was explained in (b), 3-mercaptopropylmethyl dimethoxysilane etc. are mentioned as a silicon compound by which W is expressed with the formula (7) which is a sulfinyl group.

Polymerization initiators, such as a radical generator, may be used, and it may be made to react with radiation or heat in the case of the above-mentioned reaction, without using a polymerization initiator depending on the case. As a polymerization initiator, a polymerization initiator, a metal compound catalyst, etc. of a peroxide system, azo, or a redox system are mentioned, for example. Specifically as a polymerization initiator, 2,2'-azobisisobutyronitrile, 2,2'-azobis 2-methylbutyronitrile, benzoyl peroxide, t-alkyl peroxy ester, acetyl peroxide, diisopropyl peroxy carbonate, etc. are mentioned. As for the above-mentioned reaction, it is preferably preferred to carry out at 50-150 °C for several hours - tens hours 20-200 °C.

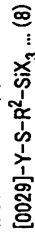
(Polyoxyalkylene polymer (B)) A polyoxyalkylene polymer (B) has a hydrolytic silicon group expressed with the end or side chain of a chain with a following formula (2).



(X are the same as the above among a formula (2)). three X may be the same or may differ.

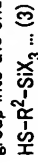
Since reactivity is high, the polymer which has a hydrolytic silicon group expressed with the above-mentioned formula (2) has the characteristic that the cure rate at the time of hardening is very quick. As a hydrolytic basis in X in a formula (2). As well as the above, for example, a halogen atom, an alkoxy group, an acyloxy group, an alkenyloxy group, a carbanoyl group, an amino group, an aminoxy group, a KETOKISHI mate group, a hydride group, etc. are mentioned, an alkoxy group is preferred in these, a methoxy group and an ethoxy basis are specifically preferred, and a methoxy group is the most preferred.

[0028] That is, it is preferred that it is especially the structure of having the Tori alkoxy silyl groups, as a hydrolytic silicon group expressed with a following formula (2). A trimethoxysilyl group is the most preferred. As for a polymer (B), it is preferred that the hydrolytic silicon group expressed with a formula (2) is introduced into a raw material polyoxyalkylene polymer via an organic group like a polymer (A). That is, as for a polyoxyalkylene polymer (B), it is preferred to have a basis expressed with a formula (8).



(X are the same as the above among a formula (8)). three X may be the same or may differ. Y is a divalent hydrocarbon group of 1-17. R² is a divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-17. As Y, the hydrocarbon group of the carbon numbers 1-5 is preferred, and especially a trimethylene group is preferred. As R², the hydrocarbon group of the carbon numbers 1-5 is preferred, and especially a trimethylene group is preferred.

[0030] A polyoxyalkylene polymer (B) is obtained by making the sulfinyl group of a silicon compound expressed with this unsaturation group and a formula (3) react, after introducing an unsaturation group into the end of the polyoxyalkylene polymer which has a hydroxyl group.



(X are the same as the above among a formula (3)). three X may be the same or may differ. R² is a divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-17.

About the details of the introducing method, it is the same with having explained in method (*) which introduces the hydrolytic silicon group of said polyoxyalkylene polymer (A). As an unsaturation group, CH₂=OH-R- (R is the same as the above) is preferred as above-mentioned.

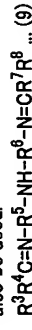
[0031] As a silicon compound expressed with a formula (3), 3-mercaptopropyltrimethoxysilane, 3-mercaptopropyl triethoxysilane, etc. are mentioned. It has the characteristic that the cure rate of the polyoxyalkylene polymer obtained with a described method is large, and has the feature of excellent workability by hypoviscosity. Acquisition of a raw material is also easy and industrially useful. (Epoxy resin (C)) As an epoxy resin (C) used for this invention, A publicly known thing can be used widely conventionally and it is in a concrete target. Bisphenol A type epoxy resin, Fire retardancy type epoxy resins, such as bisphenol F type epoxy resin and a glycidyl ether type epoxy resin of tetrabromobisphenol A, Cresol novolak type epoxy resin, bisphenol A novolak type epoxy resin, Novolak type epoxy resin, such as bisphenol F novolak type epoxy resin, A hydrogenation bisphenol A type epoxy resin, the glycidyl ether type epoxy resin of bisphenol A / propylene oxide addition, 4-glycidyloxy benzoic acid diglycidyl, phthalic acid diglycidyl, Diglycidyl ester system epoxy resins, such as tetrahydrophthalic acid diglycidyl and hexahydrophthalic acid diglycidyl, m-aminophenol series epoxy resin, a diaminodiphenylmethane system epoxy resin, Glycidyl ester-type-epoxy-resin, glycidyl amine-type-epoxy-resin, isocyanurate type epoxy resin, urethane modified epoxy resin, various cycloaliphatic-epoxy-resin, and N,N-diglycidyl aniline, N,N-diglycidyl o-toluidine. Although the cycloaliphatic-epoxy-resin, polyalkylene glycol diglycidyl ether, and glycerin, a hydantoin type epoxy triglycidyl isocyanurate, polyalkylene glycol diglycidyl ether, and glycerin, a hydantoin type epoxy resin, a resorcinol type epoxy resin, and petroleum resin, etc. are raised, it is not limited to these. A bisphenol A type epoxy resin, bisphenol F type epoxy resin, novolak type epoxy resin, and especially the epoxy resin of a phthalic acid diglycidyl ester system are [among these] preferred.

[0032] As an epoxy resin (C), what contains two or more epoxy groups in a molecule has high reactivity when hardening, and a hardened material is especially preferred from points - it is easy to build the three-dimensional network structure.

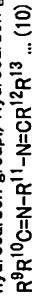
(Epoxy curing agent (E)) As for the room-temperature-curing nature constituent (D) of this invention, it is still more preferred to contain an epoxy curing agent (E). As an epoxy curing agent (E), conventionally, can use a publicly known thing widely and specifically Diethylenetriamine,

Triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, diethyleno propylamine, N-aminoethyl piperazine, m-xylylene diamine, m-phenylenediamine, Diaminodiphenylmethane, diaminodiphenyl sulfone, isophoronediamine, Amines or those salts, such as 2,4,6-tris(dimethyl aminomethyl) phenol, Aldimine, enamines, polyamide resin, imidazole derivatives, and dicyandiamides. Boron trifluoride complex compounds, phthalic anhydride, a hexahydrophthalic anhydride, A tetrahydrophthalic anhydride and methylene tetrahydro phthalic anhydride, Anhydrous carboxylic acid, such as a DODESHINIRU succinic anhydride, pyromellitic dianhydride, and anhydrous KUOREN acid, polyalkylene oxide system polymers (and amination polyoxypropylene glycol) which average the basis which can react to an epoxy group and it has at least one piece in intramolecular, such as phenoxy resin, carboxylic acid, and alcohols An end and carboxylation polyoxypropylene glycol etc. A hydroxyl group, a carboxyl group, Although liquefied and functional group content polymers etc. which were embellished with the amino group etc., such as polybutadiene, hydrogenation polybutadiene, an acrylonitrile butadiene copolymer, and an acrylic polymer, are raised, it is not limited to these. 2,4,6-tris(dimethyl aminomethyl) phenol is [among these] the most preferred.

[0033] A compound like ketimines as shown with the following formula (9) or (10), and silazanes can also be used.



(The inside of a formula, R³, R⁴, R⁷, and R⁸ are a hydrogen atom, a halogen atom, or a univalent hydrocarbon group.) Hydrocarbon group divalent in R⁵ and R⁶.



(The inside of a formula, R⁹, R¹⁰, R¹², and R¹³ are a hydrogen atom, a halogen atom, or a univalent hydrocarbon group.) Hydrocarbon group divalent in R¹¹.

(Room-temperature-curing nature constituent (D)) The polyoxyalkylene polymer (A) in the room-temperature-curing nature constituent (D) of this invention and the rate of (B) can be arbitrarily chosen according to a use, the characteristic to need, etc.

[0041] Although the polyoxyalkylene polymer (A) and the rate of (B) are arbitrary, (A):(B) = 5 - 95:95 - 5 are preferred at a weight ratio, (A):(B) = 20 - 80:80 - 20 are still more preferred, and (A):(B) = 30 - 70:70 - 30 are the most preferred. That is, adjustment of hardenability becomes possible in the wide range by adjusting a polyoxyalkylene polymer (A) and the rate of (B) arbitrarily. Hardenability can specifically be made quick, so that the rate of a polyoxyalkylene polymer (B) is enlarged, it is lessening the rate of a polyoxyalkylene polymer (B), and the constituent which has hardenability arbitrary to the thing conventionally near equivalent hardenability can be obtained. When what has a large rate of a polyoxyalkylene polymer (B) is used as adhesives, a sealing material, etc., Since hardenability is quick, the effect that the manifestation of the adhesive intensity after construction is quick is acquired. In the case where he would like to make hardening under low temperature quick etc., it is useful to paste up in the directions for use which must be fixed so that adherend may not be moved, and a short time until an adhesive property is revealed especially. On the other hand, from the thing which has a large rate of a polyoxyalkylene polymer (A) being excellent about the extension characteristic of a hardened material. It is important to obtain the optimal constituent each time by changing a polyoxyalkylene polymer (A) and the rate of (B) arbitrarily according to a use or the characteristic to need.

[0042] Although the rate of the polyoxyalkylene polymer (A) and the epoxy resin (C) to (B) in the room-temperature-curing nature constituent (D) of this invention can be chosen arbitrarily, 1 - 300 weight section is preferred to a polyoxyalkylene polymer (A) and a total of 100 weight sections of (B), and especially 1 - 100 weight section is preferred. When less than this, the intensity of the hardened material after hardening becomes insufficient, and an epoxy resin (C) becomes insufficient [ductility] in being more than this, and is not preferred.

[0043] Although the rate of the polyoxyalkylene polymer (A) and the compound (F) to (B) in the room-temperature-curing nature constituent (D) of this invention can be chosen arbitrarily, 0 - 30 weight section is preferred to a total of 100 copies of a polyoxyalkylene polymer (A) and (B), and especially 0.1 - 10 weight section is preferred. When a compound (F) is added across a mentioned range, it is not desirable from properties balance, such as the handling nature of a constituent, being spoiled, and the cost of a constituent becoming high etc.

[0044] Although it is not indispensable, the room-temperature-curing nature constituent (D) of this invention does not need to be included even if the additive agent as shown below is included.

Hereafter, an additive agent is explained.

(Bulking agent) A publicly known bulking agent can be used as a bulking agent. Especially the amount of the bulking agent used has 50 - 250 preferred weight section 0.001 to 1000 weight section to a polyoxyalkylene polymer (A) and a total of 100 weight sections of (B). The following are mentioned as an example of a bulking agent. These bulking agents may be used independently and may be used together two or more sorts.

[0045] Heavy calcium carbonate with a mean particle diameter of 1-20 micrometers, precipitated calcium carbonate with a mean particle diameter of 1-3 micrometers manufactured with the sedimentation method. The colloid calcium carbonate which carried out the surface treatment of the surface with fatty acid or a resin acid system organic matter, Calcium carbonate, such as minor nature calcium carbonate, fumes silica, sedimentation nature silica, Surface siliconization silica pulverized coal, a silicic acid anhydride, hydrous silicic acids, and carbon black, Magnesium carbonate, diatomite, calcination clay, clay, talc, titanium oxide, bentonite, organic bentonite, ferrio oxide, a zinc oxide, an active white, resin beads, wood flour, pulp, a cotton chip, mica, and the blacking wash farina -- rubbing -- powder state bulking agents, such as farina, graphite, aluminum impalpable powder, and the Flint powder. Fibrous fillers, such as asbestos, glass fiber, a glass filament, carbon fiber, the Kevlar textiles, and a polyethylene fiber.

[0046] The publicly known hollow body of minerals or the quality of organicity can be used. Since specific gravity is low, workability of a hollow body improves -- a weight saving and the cobwebbing nature of a constituent are improved in a constituent and its hardened material. As an inorganic hollow body, can illustrate a silicic acid system hollow body and a non-silicic acid system hollow body, and as a silicic acid system hollow body, A milk balloon, perlite, glass balloons, a silica balloon, and fly

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl... 2008/07/04

Since amine was generated only after these compounds reacted to moisture, when it can use it as an insidious hardening agent and is especially used in combination of one component type, etc., as compared with other epoxy curing agents, it has the feature that storage stability is excellent.

[0034] Although the compound etc. which are obtained by the dehydration of carbonyl compounds, such as polyamine, methyl ethyl ketone, etc., such as diethylenetriamine, are raised as a typical example, it is not limited to this. The amino group of the ketimines shown by the above-mentioned formula (9) Styrene oxide, Butyl glycidyl ether, 3-glycidyloxypropyl trimethoxysilane. The compound made to react to epoxy group containing compounds, such as 3-glycidyloxy propylmethyl dimethoxysilane and 3-glycidyloxy propyl triethoxysilane, and mono- isocyanate compounds, such as a phenylisocyanate, can also be used.

(Compound (F) which has simultaneously a hydrolytic silicon group and a reactive functional group besides hydrolytic silicon Motomochi) The room-temperature-curing nature constituent (D) of this invention may contain further the compound (F) which has simultaneously a hydrolytic silicon group and a reactive functional group besides hydrolytic silicon Motomochi. A compound (F) is a compound which has a different functional group of at least two kinds of reactivity in one molecule, and makes a hydrolytic silyl group indispensable, and means the compound usually known as a silane coupling agent or an adhesion grant agent. As a compound (F), a conventionally publicly known compound which is indicated, for example to "the optimal selection and use art of a coupling agent, and an appraisal method (TECHNICAL INFORMATION INSTITUTE)" etc. can be used. When a room-temperature-curing nature constituent (D) contains a compound (F), it is desirable from adhesive strength with adherend improving further.

[0035] As a hydrolytic silicon group in a compound (F), the hydrolytic silicon group expressed with a formula (1) and a formula (2) is preferred. As a reactive functional group besides hydrolytic silicon Motomochi in a compound (F), an epoxy group, an amino group, a sulfinyl group, an acryloxy (meta) group, a carboxyl group, etc. are preferred.

[0036] As a compound (F), epoxy group content Silang, amino group content Silang, sulfinyl group content Silang, acryloxy (meta) group content Silang, and carboxyl group content Silang are mentioned. As epoxy group content Silang, specifically 3-glycidyloxypropyl trimethoxysilane, 3-glycidyloxy propylmethyl dimethoxysilane, 3-glycidyloxy propyl triethoxysilane, 3-(N,N-diglycidyl) aminopropyl trimethoxysilane, N-glycidyl N,N-bis[3-(methyl dimethoxy silyl) propyl] amine, N-glycidyl N,N-bis[3-(trimethoxysilyl) propyl] amine, etc. are mentioned.

[0037] As amino group content Silang, specifically 3-aminopropyl trimethoxysilane, 3-aminopropyl trimethoxysilane, 3-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl methyl dimethoxy silyl) propyl] amine, N,N-bis[3-(methyl dimethoxy silyl) propyl] ethylenediamine, N,N-bis[3-(trimethoxysilyl) propyl] ethylenediamine, N-[(3-trimethoxysilyl) propyl] diethylenetriamine $[H_2N(C_2H_4NH)_2C_3H_6Si(OCH_3)_3]$, N-[(3-trimethoxysilyl) propyl] triethylenetriamine $[H_2N(C_2H_4NH)_3C_3H_6Si(OCH_3)_3]$ 3-ureido propyl triethoxysilane, N-(N-vinylbenzyl 2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane, 3-anilino propyltrimethoxysilane, etc. are mentioned.

[0038] As sulfinyl group content Silang, 3-mercaptopropyltrimethoxysilane, 3-mercaptopropyl triethoxysilane, 3-mercaptopropylmethyl dimethoxysilane, 3-mercaptopropylmethyl diethoxy SHISHIRAN, etc. are specifically raised. As (meth)acryloxy group content Silang, 3-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane, 3-acryloyloxypropyl trimethoxysilane, 3-methacryloyl oxypropyl methyl dimethoxysilane, etc. are specifically mentioned.

[0039] As carboxyl group content Silang, specifically 2-carboxyethyl triethoxysilane, 2-carboxyethyl phenylbis(2-methoxyethoxy)Silang, N-(N-carboxyl methyl-2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane, etc. are mentioned. The reactant produced by making two or more sorts of these compounds react may be used. As an example of a reactant, the reactant of amino group content Silang and epoxy group content Silang. The reactant of epoxy group content Silang and sulfinyl group content Silang, the reactant of sulfinyl group content Silang, the reactant of amino group content Silang and (meth)acryloxy group content Silang, etc. are mentioned. These reactants are easily obtained by mixing the above-mentioned compound and agitating in a room temperature -150

** temperature requirement for 1 to 8 hours.

[0040] A compound (F) may be used alone and may be used together two or more kinds.

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl... 2008/07/04

ash balloons. As a non-silicic acid system hollow body, an alumina balloon, a zirconia balloon, a carbon balloon, etc. can be illustrated, a milk balloon and especially glass balloons are preferred, and glass balloons are the most preferred.

[0047] Although there is no limitation in particular in the mean particle diameter of glass balloons, and average particle density. The mean particle diameter of about 10–500 micrometers preferably. Usually, about 30–100 micrometers. The average particle density of about 0.1–0.6g/cc preferably. About 0.15–0.3g/cc, about 0.05–0.5g/cc ***** — desirable — about 0.07–0.3g [cc] / and the pressure resistance ² grade of 10–1000kg/cm — a 15 – 300 kg/cm² grade and the thing of not less than 90% of ***** are preferably common. Although there is no limitation in particular in the shape of glass balloons, etc., the thing nearer to a real ball has the more preferred viscosity of a constituent from becoming low.

[0048] As a hollow body of the quality of organicity, the hollow body of thermosetting resin and the hollow body of thermoplastics can be illustrated. As a hollow body of thermosetting resin, a phenol balloon, an epoxy balloon, and a urea balloon as a hollow body of thermoplastics. A saran balloon, a polystyrene balloon, a polymethacrylate balloon, a polyvinyl alcohol balloon, and a styrene acrylic balloon can be illustrated. What coated the surface of the hollow body of thermoplastics with thermosetting resin, and the hollow body of thermoplastics which constructed the bridge can also be used. As particles, the porous empty capsid which has a hole what is called other than a hollow body is raised, and it may be made to foam, after blending what that to which it foamed beforehand may be sufficient as, and contains a foaming agent.

[0049] When the hollow body of the quality of organicity is used, the hardenability constituent which has the feature of excelling in elongation with a low modulus in the tractive characteristics of the hardened material after hardening besides the effect which carries out the weight saving of a constituent and its hardened material can be obtained. It is raised by the hollow body of the hybrid type which coated the surface of the organic hollow body with inactive inorganic powder, and specifically, What coated the surface of the hollow body which uses polyacrylonitrile as the main ingredients with granular materials, such as calcium carbonate, talc, and titanium oxide, is preferred from the good thing of familiarity by other bulking agents.

[0050] As an example of an inorganic hollow body, as a milk balloon, for example a win light (JUCHI Chemicals) etc., As glass balloons, it is a Scotch whisky light. Glass BABURUZU (3M), CEL-STAR (Tokai industry), Q-CEL (Pacifo chemicals), MICRO BALLOON (EMERSON & CUMING), CELAMIC GLASS MODULES (PITTSBURGH CORNING CORP.) etc., As fly ash balloons, CEROSPHERES (PFA MARKETING LTD.), FILLITE (FILLITE U.S.A. INC.) etc., As an alumina balloon, as BW (Showa Denko) and a zirconia balloon, HOLLOW ZIRCONIUM SPHERES (ZIRCOA) etc., As a carbon balloon, KUREKASU fair (Kureha chemicals), car boss fair (GENERAL TECHNOLOGIES CORP.), etc. are raised.

[0051] As an example of the hollow body of the quality of organicity, as a phenol balloon, for example PHENOLIC MICROBALLOONS (UCC) etc., As an epoxy balloon, ECCOSPHERES EP (EMERSON & CUMING) etc., As a urea balloon, ECCOSPHERES VF-0 (EMERSON & CUMING) etc., As a saran balloon, SARANMICOSPHERES (DOWCHEMICAL COMPANY), Expancel (Japanese phyllite), the Matsumoto microsphere (Matsumoto Yushi-Seiyaku) etc., As a polystyrene balloon, DYLLITE EXPANDABLE POLYSTYRENE (ARGO POLYMERS INC.), EXPANDABLE POLYSTYRENE BEADS (BASF WYANDOTE CORP.) etc. are raised for SX863 (P) (Japan Synthetic Rubber) etc. as a constructed type styrene acrylic acid balloon of a bridge.

[0052] As a hollow body of the hybrid type which coated the surface of the organic hollow body with inactive inorganic powder, Matsumoto microsphere MFL series (Matsumoto Yushi-Seiyaku) etc. can be illustrated. 0.3 – 40 weight section is still more preferably preferred [the amount of the hollow body used] 0.1 to 50 weight section preferably 0.01 to 100 weight section to a polyoxyalkylene polymer (A) and a total of 100 weight sections of (B).

[0053] If a point with required taking care that a hollow body does not break according to the shearing force at the time of mixing in mixing of a hollow body, especially the hollow body of comparatively weak construction material like glass balloons is removed, it can treat like the usual bulking agent. (Plasticizer) A publicly known plasticizer can be used as a plasticizer. The amount of the plasticizer used has 0.001 – 1000 preferred weight section to a polyoxyalkylene polymer (A) and a total of 100 weight sections of (B). The following are mentioned as an example of a plasticizer.

[0054] Phthalic ester, such as di-(2-ethylhexyl)phthalate, dioctyl phthalate, dibutyl phthalate, phthalic acid benzyl butyl ester, and phthalic acid diisononyl ester. Aliphatic-carboxylic acid ester, such as dioctyl adipate, a succinic acid screw (2-methylnonyl), dibutyl sebacate, and butyl oleate. Alcohol ester, such as pentaerythritol ester

[0055] Phosphoric ester, such as triethyl phosphate and tricresyl phosphate. Epoxy plasticizers, such as as epoxidized soybean oil, 4,5-epoxy hexahydrophthalic acid dioctyl, and epoxy stearic acid benzyl. Chlorinated paraffin. Polyester plasticizers, such as polyester dibasic acid and dihydric alcohol are made to come to react.

[0056] Polyoxyalkylene, polyester, Poly alpha-methylstyrene, Polymeric plasticizers, such as polystyrene, polybutadiene, alkyl resin, polychloroprene, polyisoprene, polybutene, hydrogenation polybutene, epoxidation polybutadiene, and Butadiene Acrylonitrile. The viewpoint of a polyoxyalkylene polymer (A) and compatibility with (B) to polyoxyalkylene is [among these] preferred. As such polyoxyalkylene, 1.5 or less polyoxyalkylene has preferred Mw/Mn which a with a molecular weights of 4000 or more thing was preferred, and was manufactured using the compound cyanide complex etc. from the point that a low molecular weight body is hypoviscosity few. As such polyoxyalkylene, hydroxyl group content polyoxyalkylene may be sufficient and the polymer produced by changing the hydroxyl group into other organic groups may be sufficient. Especially the thing changed into the polymer which specifically closed terminal hydroxyl groups by hydrocarbon groups, such as an alkyl group and an alkenyl group, via combination of an ether bond, an ester bond, a urethane bond, etc. is preferred. It is the polymer most preferably closed by the allyl group via the ether bond.

[0057] These plasticizers can be suitably chosen according to a use or the purpose. Although use of high di-(2-ethylhexyl)phthalate of flexibility is the most common. For example, when high weatherability wants to improve, an adhesive property can be improved by considering it as the non-plastic combination with a large molecular weight uses what is called a polymeric plasticizer, and a plasticizer does not use a plasticizer rather than is necessarily required in the case of an adhesives use.

[0058] These plasticizers may be used independently and may use two or more sorts together.

(Solvent) When using the constituent of this invention as a hardenability constituent again, when adjusting viscosity, in the non-plastic combination which can also add a solvent for the purpose of adjustment of viscosity, and the improvement in preservation stability of a constituent, and does not mainly use plasticizers, such as an adhesives use, in particular, it is useful. The amount of the solvent used has 0.001 – 500 preferred weight section to a polyoxyalkylene polymer (A) and a total of 100 weight sections of (B).

[0059] As a solvent, aliphatic hydrocarbon, aromatic hydrocarbon, and halogenated hydrocarbon.

Alcohols, ketone, ester species, ether, ester alcohols, ketone alcohol, ether alcohol, ketone ether, ketone ester species, and ester ether can be used. When saving the constituent of this invention at a long period of time, since preservation stability of alcohols improves, they are preferred. As alcohols, alkyl alcohol of the carbon numbers 1–10 is preferred, and methanol, ethanol, isopropanol, isopentyl alcohol, especially hexyl alcohol, etc. are preferred.

(Hardening accelerator catalyst) When stiffening the hardenability constituent in this invention, the hardening accelerator catalyst which promotes the hardening reaction of a hydrolytic basis content silicon group may be used. The following compound is mentioned as a concrete example. Those one sort or two sorts or more are used. As for a hardening accelerator catalyst, it is preferred to carry out 0.0001–10 weight-section use to a polyoxyalkylene polymer (A) and a total of 100 weight sections of (B).

[0060] Specifically, the tin compound shown below is mentioned. Various compounds of divalent tin, such as 2-ethylhexanoic acid tin, naphthenic acid tin, and stearic acid tin. Dibutyltin dilaurate, dibutyltin diacetate, dibutyltin mono- acetate, Organic tin carboxylate like dialkyl tin dicarboxylates, such as dibutyltin malate, or dialkyl tin mono- carboxylate, The Suzuki rate compounds, such as dialkyl tin bisacetylacetate and a JIARUKIRUSUZU monoacetyl acetate monoalkoxide.

Tetravalent tin various compounds, such as a reactant of dialkyl tin oxide, the reactant of an ester compound and dialkyl tin oxide, and an alkoxy silane compound, and a dialkyl tin dialkyl sulfide.

[0061] As a Suzuki rate compound, dibutyltin bisacetylacetate, dibutyltin bis-ethylacetate, a dibutyltin monoacetyl acetate monoalkoxide, etc. are mentioned. Carry out heating mixing.

diisobutyltin oxide and phthalic ester, such as dioctyl phthalate and phthalic acid diisobutyl ester, are made to react as a reactant of dialkyl tin oxide and an ester compound, and the tin compound made liquefied is mentioned. In this case, as an ester compound, tetraethyl silicate, its partial hydrolysis condensate, etc. can be used besides ester of aliphatic series and aromatic carboxylic acid.

[0062]The compound which reacted or mixed these tin compounds with low molecule alkoxysilane etc. is also preferred, and can be used. The following are mentioned as a hardening accelerator which can be used besides a tin compound. Metal salt, such as an alkyl titanate, an organic silicon titanate, organic-carboxylic-acid bismuth salt, and organic-carboxylic-acid lead salt.

[0063]Acidic compounds, such as phosphoric acid, p-toluenesulfonic acid, phthalic acid, and a phosphoric acid screw (2-ethylhexyl). A butylamine, hexylamine, octyl amine, decyl amine, lauryl amine, Aliphatic series monoamines, such as N,N'-dimethyl-octyl amine, ethylenediamine, Hexamethylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine, Amine compounds, such as aminosilane coupling agents, such as aliphatic polyamine compounds, such as tetraethylenepentamine, an aromatic amine compound, alkanolamine, 3-(2-aminoethyl) amino-propyltrimethoxysilane, and 3-amino-propyl trimethoxysilane.

[0064]If a tin compound and a bismuth compound are used together with an amine compound, especially the 1st class amine compound, since their hardening facilitatory effect will improve, their concomitant use is preferred. By combining basic compounds, such as an above-mentioned acidic compound, an amine compound, etc., shows a higher hardening facilitatory effect in a high temperature region comparatively especially. A hardening accelerator can be used combining one sort or two sorts or more.

(Storage stabilizer) A storage stabilizer can be added in order to improve the storage stability of the hardenability constituent of this invention further again. A storage stabilizer means the compound which can control hydrolysis of a polyoxoalkylene polymer (A) and (B) under existence of a small amount of water, or a compound with the high drying effect.

[0065]The amount of the storage stabilizer used has 0 - 30 preferred weight section to a polyoxoalkylene polymer (A) and a total of 100 weight sections of (B). A compound which generates strong acid by hydrolysis like mineral acid or chlorosilane demonstrates the effect by one or less weight section. Specifically, the following compounds are raised. It is preferred to be simultaneously added at least, before using independently also being able to use these together and adding a curing catalyst.

[0066]Methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, isobutyl alcohol, 2-butanol, t-butyl alcohol, n-amyl alcohol, Alcohols, such as isoamyl alcohol, 1-hexanol, octyl alcohol, 2-ethylhexanol, cellosolve, ethylene glycol, propylene glycol, glycerin, a diethylene glycol, and dipropylene glycol.

[0067]Malonic ester compounds, such as 1,3-diketones, such as an acetylacetone, methyl

acetoacetate, ethyl acetoacetate, and butyl acetoacetate, and an acetoacetic ester compound,

dimethyl malonate, and diethyl malonate etc. As mineral acid, it is mineral acid, such as chloride,

sulfuric acid, and nitric acid, etc. $[Me_2CHO]_2^P (=O) (OH)$, $[Me_2CHO]_2^P (=O) (OH)_2$ (EtO) $_2^P (=O)$

(OH), (EtO) $_2^P (=O) (OH)_2$, (MeO) $_2^P (=O) (OH)$, (MeO) $_2^P (=O) (OH)_2$ (BuO) Phosphoric acid alkyl ester,

such as $_2^P (=O) (OH)$, (BuO) $_2^P (=O) (OH)_2$, $_2^P (=O) (OH)$, and (P=O) $_2^P (=O) (OH)_2$ (In addition, a

methyl group and Et express an ethyl group, Pr expresses a propyl group, Bu expresses a butyl group,

and Me is the same as that of below.)

ORUTOGI acid alkyl ester, such as ORUTOGI acid trimethyl ** triethyl orthoformate, tripropyl

orthoformate, and ORUTOGI acid tributyl

[0068]As altacetic acid alkyl ester, it is altacetic acid alkyl ester, such as altacetic acid trimethyl **

altacetic acid triethyl. Tetraalkyl silicate, such as tetramethyl silicate, tetraethyl silicate,

tetrapropylsilicate, and tetrabutyl silicate. The partial hydrolysis condensate of tetramethyl silicate

and/or tetraethyl silicate.

[0069]Alkyltrialkoxysilane, such as methyl trimethoxysilane and ethyltrimethoxysilane. Alkenyl

trialkoxysilane, such as vinyltrimethoxysilane. Aryl trialkoxysilane, such as phenyltrimethoxysilane.

Chlorosilanes, such as methyltrichlorosilane, methyl dichlorosilane, dimethyldichlorosilane,

trimethylchlorosilane, phenyltrichlorosilane, and diphenyl dichlorosilane

[0070]Silazanes, such as hexamethyldisilazane

$CH_2=Si(ON=CM_2)_2$, $MeSi(ONMe)_2$, $MeSi(ONMe)_3$, $MeSi(NMeC(=O)Me)_3$, $MeSi(OCMe=CH)_3$.

[0071]Hydrolytic organic titanium compounds, such as tetraisopropoxy titanium, tetrabutoxytitanium, and tetra octyloxy titanium. And those condensates, $Ti(OCMe=CHCOMe)_2$, $Ti(OBu)_2$, $[OC_2H_4N(C_2H_4OH)_2]_2$, $Ti(OH)_2[OCMeCOOH]_2$, $Ti(OC_2H_4)_3$, $[OCOC_2H_4]_3$, $Ti(OHMe)_2$, $[OCOC_2H_4]_3$, isopropoxy titanium dimethacrylate monoisostearate, isopropoxy titanium tris (4-amino benzoate), isopropoxy titanium tris (dioctyl phosphate), etc.

[0072]Zeolite. Alkyl mercaptan, such as dodecyl mercaptan and t-butyl mercaptan. Mercaptoasilanes,

such as gamma-mercaptopropyltrimethoxysilane. Sulfhydryl group content carboxylic acid, such as

2-mercaptopropionic acid and thioalicyclic acid.

[0073]Sulfhydryl group content ester compounds, such as 2-ethylhexyl thioglycolate. Sulfhydryl group content polymer like KAPUKUYA 3-800 (Diamond SHAMUROKKU Chemicals both-ends sulfhydryl group content polyoxoalkylene), a thiophenol, thiobenzoic acid, etc.

[0074]The partial hydrolysis condensate of the point of cost and an effect to vinyltrimethoxysilane, a tetraethoxysilane, tetramethyl silicate, and/or tetraethyl silicate is [among these] the most preferred.

(Thixotropy grant agent) A thixotropy grant agent may be used again for the improvement of lappet nature. As such a thixotropy grant agent, hydrogenation castor oil, fatty acid amide, etc. are used. (Antiating agent) As an antiating agent again A hindered amine system, a benzotriazol system,

Antioxidants generally used, such as each compound of a benzophenone series, a benzoate system, a cyanoacrylate system, an acrylate system, a hindered phenol system, the Lynn system, and sulfur systems, light stabilizer, and an ultraviolet ray absorbent are used suitably. These antiating agents have especially a preferred thing that it may use together and is used together. It is a desirable method from being in the case of raising an effect as a whole taking advantage of each feature by

using it especially combining two sorts or all from light stabilizer, an antioxidant, and an ultraviolet ray absorbent. Specifically, especially the thing for which the hindered amine light stabiliser of the 3rd class or the 2nd class, a benzotriazol system ultraviolet ray absorbent, a hindered phenol system,

and/or a phosphite system antioxidant are combined is effective. As for the amount of the antiating agent used, it is preferred that it is the range of 0.1 - 10 weight section to a polyoxoalkylene polymer (A) and a total of 100 weight sections of (B), respectively. In less than 0.1 weight sections, there are few effects of an improvement of weatherability, and if five weight sections are exceeded, there is no great difference in an effect and it is economically disadvantageous.

[0075]As an antioxidant, a hindered phenol system and/or a phosphite system anti-oxidant are preferred, and specifically, the following can be illustrated. NOKURAKKU 200, NOKURAKKU M-17, NOKURAKKU SP, NOKURAKKU SP-N, NOKURAKKU NS-5, NOKURAKKU NS-6, NOKURAKKU NS-30, NOKURAKKU 300, NOKURAKKU NS-7, NOKURAKKU DAH (all are the products made from the Ouchi Shinko Chemical industry above), ADEKA stub AO-30, ADEKA stub AO-40, ADEKA stub AO-50, ADEKA stub AO-60, ADEKA stub AO-616, ADEKA stub AO-15, ADEKA stub AO-18, the ADEKA stub 328, ADEKA stub AO-37. (— the above — any —) by Asahi Denka Kogyo K.K. IRGANOX-245, IRGANOX-259, IRGANOX-565, IRGANOX-1010, IRGANOX-1035, IRGANOX-1078, IRGANOX-1081, IRGANOX-1098, IRGANOX-1222, IRGANOX-1330, IRGANOX-1425WL (all are made in Tiba Specialty Chemicals, Inc. above).

[0076]As light stabilizer, the 2nd class and/or the 3rd class hindered amine system compound have them, and specifically, [preferred] Tinuvin 622LD, the tinuvin 144, CHIMASSORB944LD,

CHIMASSORB119floor line (all are made in Tiba Specialty Chemicals, Inc. above), ADEKA stub LA-

57, ADEKA stub LA-62, ADEKA stub LA-67, ADEKA stub LA-63P, ADEKA stub LA-68LD, ADEKA

stub LA-601 (all are the Asahi Denka Kogyo K.K. make above), SANORU LS-770, SANORU LS-785,

SANORU LS-292, SANORU LS-2826, SANORU LS-1114, SANORU LS-744 (all are the Sankyo Co.,

Ltd. make above), etc. can be illustrated.

[0077]As an ultraviolet ray absorbent, a benzotriazol system compound or a benzoate system

compound has it, and specifically, [preferred] The tinuvin P, the tinuvin 234, the tinuvin 320, the

tinuvin 326, the tinuvin 327, the tinuvin 329, the tinuvin 213, and the tinuvin 120 (all are made in Tiba

Specialty Chemicals, Inc. above) can be illustrated.

[0078]The tinuvin B5353 which is a mixture of the above-mentioned compound, the tinuvin B75 (all

are made in Tiba Specialty Chemicals, Inc. above), etc. can be used.

(A curing-in-air compound, a photoresist compound) An air-oxidation hardenability compound and a

photoresist compound can be added in order to improve the adhesion of dust, and surface tackiness over a long period of time. Using together is more preferred although these compounds may be used independently. The amount used has 0.001 - 50 preferred weight section to a polyoxyalkylene polymer (A) and a total of 100 weight sections of (B).

[0079]The compound which contains in intramolecular the unsaturation group which causes a reaction by oxygen in the air as an air-oxidation hardenability compound is preferred. Specifically Drying oil, such as tung oil, linseed oil, perilla oil, soybean oil, sunflower seed oil, and hempseed oil. The resultant of the various alkylid resins and drying oil which are produced by carrying out conversion of the drying oil, and functionality polyoxyalkylene. The resultant (urethane oil) of drying oil and an isocyanate compound, the acryloyl polymer by which conversion was carried out with drying oil. The epoxy resin by which conversion was carried out with drying oil, the silicon resin by which conversion was carried out with drying oil. Diene system polymers, such as a polymer of polybutadiene and diene of the carbon numbers 5-8, and a copolymer, the allyloxy group content polyester compound (air-drying nature unsaturated polyester) obtained by the polycondensation of allyloxy group content glycol and polyvalent carboxylic acid — the various denaturation things (mallein-zed denaturation, boiled oil denaturation, etc.) of this polymer or a copolymer, etc. are mentioned further.

[0080]As a photorealist compound, what molecular structure causes a chemical change considerably for a short time, and produces physical-properties change of hardening etc. by operation of light can be used. Many things, such as a constituent which contains a monomer, oligomer, resin, or them as this kind of a compound, are known and marketed, and can use these publicly known compounds arbitrarily. Among these Polyhydric alcohol, such as trimethylolpropane, polyether polyol, Polyfunctional acrylate, such as a compound containing the acrylyl group produced by making a hydroxy compound, acryloyl acid, and methacryloyl acid, such as polyester polyol, react (meta), is used the general-purpose.

(Modulus regulator) The compound which has one silanol group in intramolecular, or the compound which can generate the compound which has one silanol group in intramolecular can be added for physical-properties adjustment of a hardened material and the purpose of surface stickiness reduction again. The effect of reducing a modulus by addition of these compounds without worsening stickiness of the surface is acquired. The amount used has 0 - 10 preferred weight section to a polyoxyalkylene polymer (A) and a total of 100 weight sections of (B).

[0081]As a compound which has one silanol group, a trimethyl silanol, triethyl silanol, a triphenylsilanol, etc. are mentioned to intramolecular. As a compound which can generate the compound which has one silanol group, trimethylsilyl ether, such as fatty alcohol and aromatic alcohol, can be used for intramolecular. Specifically N-trimethylsilyl acetamide, hexamethyldisilazane, Methoxy trimethylsilane and ethoxy trimethylsilane, isopropoxy trimethylsilane, Butoxy trimethylsilane, hexyloxy trimethylsilane, 2-ethylhexyloxy silane, n-octyloxy silane, 2-chloropropyl oxy trimethylsilane, Phenoxy trimethylsilane, 2-methylphenoxy trimethylsilane, 2-chlorophenoxy trimethylsilane, methoxy dimethyl phenylsilane, a methoxymethyl diphenylsilane, phenoxydimethyl phenylsilane, etc. are mentioned. Ethylene glycol, propylene glycol, 1,3-propanediol, Dipropylene glycol, 1,2-butanediol, 1,4-butanediol, The compound etc. which carried out trimethylsilyl etherification of the hydroxyl group of multivalent hydroxy compounds, such as 1,6-hexanediol, glycerin, trimethylolpropane, pentaerythritol, and sorbitol, can be used.

(in addition to this) Organic colors, such as inorganic pigments, such as iron oxide, chrome oxide, and titanium oxide, and copper phthalocyanine blue, and Phthalocyanine Green, can be used as paints. [0082]According to a use, publicly known additive agents, such as mildewproofing material and fire retardant, can be used. The room-temperature-curing nature constituent of this invention is suitable for the use as which it can be used for sealant, a water blocking material, adhesives, a coating agent, etc., and the dynamic flattery nature to the sufficient cohesive force and adherend of especially the hardened material itself is required.

[0083]The example and comparative example of this invention are explained below. A part shows a weight section. In the example 1-1 to 1-6 of manufacture, a hydroxyl value conversion molecular weight shows the molecular weight converted from the hydroxyl value of the polyoxyalkylene polymer which has a hydroxyl group which is a raw material. Mw/Mn is the value measured by the gel

permeation chromatograph using a tetrahydrofuran as a solvent. The analytical curve was prepared using the correlation sample of styrene.

(Example 1-1 of manufacture) Use glycerin as an initiator and Under existence of a zinchexacyano cobaltate glyme complex compound catalyst. To the hydroxyl value conversion molecular weight 17000 produced by making propylene oxide react, and polyoxypropylene triol of Mw/Mn=1.3. The methanol solution of sodium methoxide was added, scale loss pressing-down methanol was distilled off, and the terminal hydroxyl groups of polypropylene oxide was changed into sodium alcoholate. Next, the allyl chloride was made to react, the unreacted allyl chloride was removed and refined, and the polypropylene oxide which has an allyl group at the end was obtained. It was alike, received this reactant, methyl dimethoxysilane which is a hydrosilyl compound was made to react under existence of a platinum catalyst, and the polypropylene oxide (P1) which has a methyl dimethoxy silyl group at the end was obtained.

(Example 1-2 of manufacture) Use propylene glycol as an initiator and Under existence of a zinchexacyano cobaltate glyme complex compound catalyst. The polypropylene oxide which has an allyl group at the end by the same method as the example 1 of manufacture was obtained using the hydroxyl value conversion molecular weight 17000 produced by making propylene oxide react, and polyoxypropylene diol of Mw/Mn=1.3. Methyl dimethoxysilane which is a hydrosilyl compound was made to react under existence of a platinum catalyst to this reactant, and the polypropylene oxide (P2) which has a methyl dimethoxy silyl group at the end was obtained.

(Example 1-3 of manufacture) The methanol solution of sodium methoxide was added to polyoxypropylene diol of the hydroxyl value conversion molecular weight 3000 obtained using the potassium hydroxide catalyst, scale loss pressing-down methanol was distilled off to it, and terminal hydroxyl groups was changed into it at sodium alcoholate. Next, after making it react to chlorobromomethane and performing polymers quantification, the allyl chloride was made to react continuously, it refined, and the polypropylene oxide (Mw/Mn=2.0) which has an allyloxy group at the end was obtained. Methyl dimethoxysilane which is a hydrosilyl compound was made to react to this under existence of a platinum catalyst, and the polypropylene oxide (P3) of the molecular weight 9000 which has a methyl dimethoxy silyl group at the end was obtained.

(Example 1-4 of manufacture) Use glycerin as an initiator and Under existence of a zinchexacyano cobaltate glyme complex compound catalyst. The polypropylene oxide which has an allyl group at the end by the same method as the example 1 of manufacture was obtained using the hydroxyl value conversion molecular weight 17000 produced by making propylene oxide react, and polyoxypropylene triol of Mw/Mn=1.3. To this reactant, 3-mercaptopropyltrimethoxysilane which is a silyl compound was made to react using the 2,2'-azobis 2-methylbutyronitrile which is a polymerization initiator, and the polypropylene oxide (P4) which has a trimethoxysilyl group at the end was obtained.

(Example 1-5 of manufacture) Use propylene glycol as an initiator and Under existence of a zinchexacyano cobaltate glyme complex compound catalyst. The polypropylene oxide which has an allyl group at the end by the same method as the example 1 of manufacture was obtained using the hydroxyl value conversion molecular weight 17000 produced by making propylene oxide react, and polyoxypropylene diol of Mw/Mn=1.3. To this reactant, 3-mercaptopropyltrimethoxysilane which is a silyl compound was made to react using the 2,2'-azobis 2-methylbutyronitrile which is a polymerization initiator, and the polypropylene oxide (P5) which has a trimethoxysilyl group at the end was obtained.

(Example 1-6 of manufacture) It refined, after having used glycerin as the initiator, performing the polymerization of propylene oxide under existence of a zinchexacyano cobaltate glyme complex compound catalyst, and obtaining the hydroxyl value conversion molecular weight 10000 and polyoxypropylene triol of Mw/Mn=1.2. gamma-isocyanate propyltrimethoxysilane was added to this, the urethane-ized reaction was performed, and the polypropylene oxide (P6) which has a trimethoxysilyl group at the end was obtained.

(Example 2-1 of manufacture) Use polymeric plasticizer glycerin as an initiator and Under existence of a zinchexacyano cobaltate glyme complex compound catalyst. The polypropylene oxide (G1) which has an allyl group at the end by the same method as the example 1 of manufacture was obtained using the hydroxyl value conversion molecular weight 17000 produced by making propylene oxide react, and polyoxypropylene triol of Mw/Mn=1.3.

(Example 2-2 of manufacture) It refined, after having used polymeric plasticizer glycerin as the

initiator, performing the polymerization of propylene oxide under existence of a zinchexacyano cobaltate glyme complex compound catalyst and obtaining the hydroxyl value conversion molecular weight 10000 and polyoxypropylene triol of Mw/Mn=1.2. (G2)

(Example 3-1 of manufacture) Add 0.2 mol of dibutyltin oxide to toluene 150cm³ in polymer hardening accelerator catalyst glass reactors, and 0.1 mol of 2-ethylhexanol is added, it was made to react removing the water which carries out azeotropy to bottom toluene of heating churning until the water of the amount of theories finishes distilling off. Then, 0.1 mol of acetylacetones are added, and it was made to react removing the water which carries out azeotropy to toluene further until the water of the amount of theories finishes distilling off. It filtered in order to remove a little sediments, and it distilled off under decompression of toluene further, and the light yellow tin compound (J1) was obtained.

(Example 3-2 of manufacture) In the 3 Thu mouth flask of the glass furnished with a polymer hardening accelerator catalyst flowing-back condenser tube and an agitator. 1 mol of dibutyltin oxide and 0.5 mol of 2-ethylhexanoic acid ethyl were added, and it heated at 120 °C for 5 hours, agitating under a nitrogen atmosphere, and the tin compound (J2) of uniform light yellow was obtained.

(Example 4-1 of manufacture) Weighing of epicure H-1(epoxy resin hardener by oil recovery shell epoxy company)2 mol and the KBM403 (epoxysilane by Shin-etsu chemicals company) 2.5 mol is carried out to epoxy curing agent glass reactors. The pyrogenetic reaction was carried out at 90 °C for 5 hours, agitating under a nitrogen atmosphere, and the compound (K1) was obtained.

(Example 5-1 of manufacture) 1 mol of trimethylolpropane was put into the glass reaction vessels which attached the modulus regulator dropping funnel, the flowing-back condenser tube, and the agitator, and 3.3 mol of sodium hydroxide ground further was added. 3.0 mol of trimethylchlorosilanes were dropped over 1 hour from the dropping funnel at the bottom room temperature of churning. Temperature up was carried out to 40 °C after the end of dropping, and it agitated for 8 hours. Fine sodium chloride has deposited in a reaction vessel as a reaction progresses. By analyzing a trimethylsilyl group with a nuclear magnetic resonance spectrum, After the saturation sodium chloride aqueous solution washed after washing enough after checking that the reaction had been completed mostly until it filtered the reaction mixture, the water layer checked filtrate with the pH test paper in order of ammonium chloride solution and ion exchange water and it became pH7 mostly, anhydrous sodium sulfate was put into the organic layer, and it dried to it. Filtration removed anhydrous sodium sulfate, distillation refining was carried out under decompression, and the trimethylsilyl ether (L1) of trimethylolpropane was obtained.

(Example 5-2 of manufacture) To the glass reaction vessels which attached the modulus regulator dropping funnel, the flowing-back condenser tube, and the agitator. 1.5 mol of 2-ethylhexyl alcohol was put in, and 0.5 mol of trimethylchlorosilane and the mixture of 0.5 mol of hexamethyldisilazane were dropped over 2 hours under churning at the room temperature. It agitated at 40 °C after the end of dropping for 5 hours, 0.2 more mol of methanol was added, and it allowed to stand at the room temperature all night. After it removed the ammonium chloride which carried out the byproduction by filtration on the next day, and ammonium chloride solution washed filtrate and drying and filtering with anhydrous sodium sulfate, distillation refining was carried out under decompression and the trimethylsilyl ether (L2) of 2-ethylhexyl alcohol was obtained.

(Example 1 of an examination) Polypropylene oxide (P1) - (P6) manufactured in the example 1-1 to 1-6 of manufacture and an antiaging agent, and a thixotropy grant agent to what carried out mixture dispersion. The bulking agent and paints from which moisture was beforehand removed by storing were added, and it mixed, and Epicoat 828 (bisphenol A type epoxy resin by an oil recovery shell epoxy company), the epoxy curing agent, the plasticizer, and the storage stabilizer were added further, and it mixed. Furthermore the silane compound and the curing catalyst were added, mixing and after defoaming, the cartridge for sealing materials which can interrupt penetration of the hygroscopic surface moisture in the air was filled up, and the constituents D1-D8 of this invention and the comparative constituents D9-D12 were obtained. The kind and quantity of each raw material are as having been shown in Table 1.

[0088]three-stage evaluation of the ease (handling nature) of dealing with it of a class product was carried out (O which is especially easy to deal with it, ◯ which is easy to deal with it, x which is hard to deal with it, and * — the thing which has the low viscosity of a constituent is dealt with generally, and a sex is good). A result is shown in Table 1-1.

[0085]
[Table 1]

成分	成分名	試験結果										比較例			
		D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10	D11	D12	D13	D14
A	ポリプロピレンオキサイド	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	硬化剤	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	触媒	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
B	ポリプロピレンオキサイド	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	硬化剤	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	触媒	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
C	ポリプロピレンオキサイド	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	硬化剤	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	触媒	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
D	ポリプロピレンオキサイド	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	硬化剤	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	触媒	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0

- 1. 2-エチルヘキシルアルコール (純度99.5%以上)
- 2. ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (純度99.5%以上)
- 3. 硬化剤 (純度99.5%以上)
- 4. 触媒 (純度99.5%以上)
- 5. 触媒 (純度99.5%以上)
- 6. 触媒 (純度99.5%以上)
- 7. 触媒 (純度99.5%以上)
- 8. 触媒 (純度99.5%以上)
- 9. 触媒 (純度99.5%以上)
- 10. 触媒 (純度99.5%以上)
- 11. 触媒 (純度99.5%以上)
- 12. 触媒 (純度99.5%以上)
- 13. 触媒 (純度99.5%以上)
- 14. 触媒 (純度99.5%以上)
- 15. 触媒 (純度99.5%以上)
- 16. 触媒 (純度99.5%以上)
- 17. 触媒 (純度99.5%以上)
- 18. 触媒 (純度99.5%以上)
- 19. 触媒 (純度99.5%以上)
- 20. 触媒 (純度99.5%以上)
- 21. 触媒 (純度99.5%以上)
- 22. 触媒 (純度99.5%以上)
- 23. 触媒 (純度99.5%以上)
- 24. 触媒 (純度99.5%以上)
- 25. 触媒 (純度99.5%以上)
- 26. 触媒 (純度99.5%以上)
- 27. 触媒 (純度99.5%以上)
- 28. 触媒 (純度99.5%以上)
- 29. 触媒 (純度99.5%以上)
- 30. 触媒 (純度99.5%以上)
- 31. 触媒 (純度99.5%以上)
- 32. 触媒 (純度99.5%以上)
- 33. 触媒 (純度99.5%以上)
- 34. 触媒 (純度99.5%以上)
- 35. 触媒 (純度99.5%以上)
- 36. 触媒 (純度99.5%以上)
- 37. 触媒 (純度99.5%以上)
- 38. 触媒 (純度99.5%以上)
- 39. 触媒 (純度99.5%以上)
- 40. 触媒 (純度99.5%以上)
- 41. 触媒 (純度99.5%以上)
- 42. 触媒 (純度99.5%以上)
- 43. 触媒 (純度99.5%以上)
- 44. 触媒 (純度99.5%以上)
- 45. 触媒 (純度99.5%以上)
- 46. 触媒 (純度99.5%以上)
- 47. 触媒 (純度99.5%以上)
- 48. 触媒 (純度99.5%以上)
- 49. 触媒 (純度99.5%以上)
- 50. 触媒 (純度99.5%以上)
- 51. 触媒 (純度99.5%以上)
- 52. 触媒 (純度99.5%以上)
- 53. 触媒 (純度99.5%以上)
- 54. 触媒 (純度99.5%以上)
- 55. 触媒 (純度99.5%以上)
- 56. 触媒 (純度99.5%以上)
- 57. 触媒 (純度99.5%以上)
- 58. 触媒 (純度99.5%以上)
- 59. 触媒 (純度99.5%以上)
- 60. 触媒 (純度99.5%以上)
- 61. 触媒 (純度99.5%以上)
- 62. 触媒 (純度99.5%以上)
- 63. 触媒 (純度99.5%以上)
- 64. 触媒 (純度99.5%以上)
- 65. 触媒 (純度99.5%以上)
- 66. 触媒 (純度99.5%以上)
- 67. 触媒 (純度99.5%以上)
- 68. 触媒 (純度99.5%以上)
- 69. 触媒 (純度99.5%以上)
- 70. 触媒 (純度99.5%以上)
- 71. 触媒 (純度99.5%以上)
- 72. 触媒 (純度99.5%以上)
- 73. 触媒 (純度99.5%以上)
- 74. 触媒 (純度99.5%以上)
- 75. 触媒 (純度99.5%以上)
- 76. 触媒 (純度99.5%以上)
- 77. 触媒 (純度99.5%以上)
- 78. 触媒 (純度99.5%以上)
- 79. 触媒 (純度99.5%以上)
- 80. 触媒 (純度99.5%以上)
- 81. 触媒 (純度99.5%以上)
- 82. 触媒 (純度99.5%以上)
- 83. 触媒 (純度99.5%以上)
- 84. 触媒 (純度99.5%以上)
- 85. 触媒 (純度99.5%以上)
- 86. 触媒 (純度99.5%以上)
- 87. 触媒 (純度99.5%以上)
- 88. 触媒 (純度99.5%以上)
- 89. 触媒 (純度99.5%以上)
- 90. 触媒 (純度99.5%以上)
- 91. 触媒 (純度99.5%以上)
- 92. 触媒 (純度99.5%以上)
- 93. 触媒 (純度99.5%以上)
- 94. 触媒 (純度99.5%以上)
- 95. 触媒 (純度99.5%以上)
- 96. 触媒 (純度99.5%以上)
- 97. 触媒 (純度99.5%以上)
- 98. 触媒 (純度99.5%以上)
- 99. 触媒 (純度99.5%以上)
- 100. 触媒 (純度99.5%以上)

[0086]The following examinations were done about the constituent (11 points) which was good among the obtained constituents as for handling nature. A result is shown in Table 1-2.

(Tuck free examination) The tuck free examination was done based on JIS A5758. The class product was extruded from the cartridge, and promptly, on the glass plate, the spatula was used for about 3 mm in thickness, and it accustomed level, and placed at the normal condition. The time which it took that a constituent stops adhering to a fingertip since the surface was lightly touched and accustomed it by the fingertip purified by ethanol level was measured, and it was considered as tack free time.

(Tension shear test) In [extrude a class product from a cartridge and] the bottom of 50% of humidity at 23 °C, To an aluminum plate (25 mm in width, 100 mm in length, and 3 mm in thickness), an adhesion area of 25 mm x 25 mm, It applied so that it might be set to about 0.2 mm in thickness, and in 30 seconds, one more piece of aluminum plate is piled up alternately, and was stuck, and tensile shear bond strength (unit: kg/cm²) was measured after care of health for seven days on the conditions with 5-mm the speed of testing for /.

[illegible]

material are as having been shown in Table 2.

[0089] A agent and B agent which were obtained were mixed and agitated just before use, and the constituents D13-D20 of this invention and the comparative constituent D21-24 were obtained. three-stage evaluation of the ease (handling nature) of dealing with it of a class product was carried out (O which is especially easy to deal with it, ◯ which is easy to deal with it, x which is hard to deal with it, and * — the thing which has the low viscosity of a constituent is dealt with generally, and a sex is good). A result is shown in Table 2-1.

11-1

[illegible]

back free time.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-72855

(P2001-72855A)

(43) 公開日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テリトリー(参考)
C 0 8 L 71/02		C 0 8 L 71/02	4 H 0 1 7
83/12		83/12	4 J 0 0 2
101/10		101/10	4 J 0 3 8
// C 0 9 D 5/34		C 0 9 D 5/34	
163/00		163/00	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-248562	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(22) 出願日	平成11年9月2日 (1999.9.2)	(72) 発明者	鶴岡 薫 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
		(72) 発明者	渡部 崇 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
		(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 室温硬化性組成物

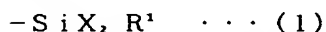
(57) 【要約】

【課題】 工業的に容易に取り扱い可能なシラン化合物を原料として得られる加水分解性ケイ素基を有する重合体を用い、低粘度で取り扱い性に優れ、かつ、硬化後の硬化物の機械強度及び被着体との接着性に優れ、その上、硬化速度が広い範囲で調整可能な硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 2つの加水分解性基がケイ素に結合した加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体 (A)、及び、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に不飽和基を導入した後、3つの加水分解性基がケイ素に結合した加水分解性ケイ素基とメルカプト基を有する化合物を反応させることにより得られる加水分解性ケイ素基を有するポリアルキレン重合体 (B)、及び、エポキシ樹脂 (C) を必須成分とする室温硬化性組成物 (D) を用いる。

【特許請求の範囲】

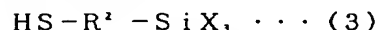
【請求項1】 下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(A)、及び、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に不飽和基を導入した後、該不飽和基と式(3)で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させることにより得られる、下記式(2)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)、及び、エポキシ樹脂(C)を必須成分とする室温硬化性組成物(D)。



(式(1)中、 R^1 は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、ただし、2個のXは同じでも異なってもよい。)



(式(2)中、Xは前記に同じ。3個のXは同じでも異なってもよい。)



(式(3)中、Xは前記に同じ。3個のXは同じでも異なってもよい。 R^2 は炭素数1~17の2価炭化水素基。)

【請求項2】 さらに、エポキシ硬化剤(E)を含有する、請求項1記載の室温硬化性組成物(D)。

【請求項3】 さらに、加水分解性ケイ素基および加水分解性以外の反応性官能基を同一分子中に併有する化合物(F)を含有する、請求項1又は2記載の室温硬化性組成物(D)。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、湿分存在下で硬化する室温硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】末端に加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体は、硬化物がゴム弾性を有するという特徴を生かし、シーラントや接着剤等、被覆組成物・密封組成物などの用途に用いられている。そのような重合体としては特公昭61-18582号公報、特開平3-72527号公報及び特開平3-47825号公報に記載されている、ケイ素原子1つ当たり2つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体が開示されている。このような重合体は、柔軟な硬化物を得られ、また、貯蔵安定性にも優れるなど、物性のバランスが非常に優れており、実用性能が高いことから、実際に工業生産され、接着剤や防水材などの用途において、市場を確立している。しかし、一方で、ケイ素原子1つ当たり2つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体においては、硬化速度を硬化触媒等の選択によってある程度速くすることはできるが、飛躍的に向上させることはケイ素基の水との反応性から限界があり、速い硬化速度が求められる用途には

自ずと限界があった。

【0003】また、特公昭58-10418号公報及び特公昭58-10430号公報には、ケイ素原子1つ当たり3つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、分子量が6000以下の比較的分子量の硬化性重合体が開示されている。このようなケイ素原子1つ当たり3つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する硬化性重合体は、水との反応性が高いことから硬化速度が非常に速い特性を有するが、分子量が6000以下と比較的低分子量であることから、硬化して得られる硬化物の伸びや柔軟性に劣っていた。

【0004】ケイ素原子1つ当たり3つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体において貯蔵安定性を改善する方法として、特開平10-245482号公報ではポリオキシプロピレンポリオールとイソシアネート置換型トリアルコキシシラン化合物とのウレタン化反応により得られた重合体、硬化触媒及びアミノ基置換アルコキシシラン類からなる組成物、あるいは特開平10-245484号公報では分子末端がトリアルコキシシリル基であるポリオキシアルキレン重合体及び分子末端がアルキルジアルコキシ基であるポリオキシアルキレン重合体の混合物が開示されている。この方法においては本質的にポリオキシプロピレンポリオールとイソシアネート置換型トリアルコキシシラン化合物とのウレタン化反応により得られた重合体を用いる。この方法におけるポリオキシプロピレンポリオールとイソシアネート基との反応性は低く、有意な反応速度を得るためには、反応促進のため、ウレタン化反応で良く知られている各種の金属塩などの反応促進剤の使用が望ましいが、その場合、反応系内に残存する微量の水分により、アルコキシシリル基が加水分解及び架橋反応を起こして重合体が高粘度となる場合が多々あった。また、ウレタン結合自身に起因しても高粘度となることから、作業性に問題を有していた。

【0005】また、一方で、上述の末端に加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体は、硬化物の強度及び被着体との接着力については決して優れるとは言えず、自ずと用途が制限されていた。接着性を改良する方法として、特開平61-268720号公報、特公平7-2828号公報には、加水分解性ケイ素基を有する重合体とエポキシ樹脂を併用する方法が提案されている。このような方法は、硬化物の強度及び接着力を改善する効果はあるものの、硬化速度の点では未だ充分でなく、特に接着剤として使用する場合、出来るだけ短い時間で接着性が発現することが望まれていた。

【0006】そして、本出願人による特願平10-204041明細書では、ケイ素原子1つ当たり3つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体及びエポキシ樹脂を必須成分とする室温硬化性組成

物が出願されている。この方法において、ケイ素原子1つ当たり3つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体として、原料ポリオキシアルキレン重合体の末端に不飽和基を導入した重合体に対し、ヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを反応させることにより得られた重合体を用いているが、ここに用いられているヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランは、シラン(SiH_4)への不均化により、安全上の問題から、移送、保管等、取り扱い技術上大きな困難を有していた。

【0007】また、この方法においては、加水分解性ケイ素基の加水分解及び架橋反応が速やかに進行することによって、樹脂の硬化速度が速くなる反面、使用可能時間、いわゆるオープンタイムが短すぎ、使用しにくいという欠点を有していた。硬化速度の調整は、一般的には硬化反応の触媒作用を有する各種金属カルボン酸塩や、塩基性及び酸性化合物などの種類や量の選択によってある程度可能であることは知られているが、末端の反応性に影響を受けない程自由に調整することは不可能であった。また、工業的にも様々な硬化速度へ対応可能であることが求められており、硬化性について自由に制御可能な技術が求められていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記問題に鑑み、本発明の目的は、工業的に容易に取り扱い可能なシラン化合物を原料として得られる加水分解性ケイ素基を有する重合体を用い、低粘度で取り扱い性に優れ、かつ、硬化後の硬化物の機械強度及び被着体との接着性に優れ、その上、硬化速度が広い範囲で調整可能な硬化性組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(A)、及び、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に不飽和基を導入した後、該不飽和基と式(3)で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させることにより得られる、下記式(2)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)、及び、エポキシ樹脂(C)を必須成分とする室温硬化性組成物(D)を提供するものである。

【0010】 $-\text{SiX}_3$, $\text{R}^1 \cdots$ (1)

(式(1)中、 R^1 は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、ただし、2個のXは同じでも異なってもよい。)

$-\text{SiX}_2$, \cdots (2)

(式(2)中、Xは前記に同じ。3個のXは同じでも異なってもよい。)

$\text{HS}-\text{R}^2-\text{SiX}_3$, \cdots (3)

(式(3)中、Xは前記に同じ。3個のXは同じでも異

なってもよい。 R^2 は炭素数1~17の2価炭化水素基。)

【0011】

【発明の実施の形態】(ポリオキシアルキレン重合体)本発明において使用される上記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(A)及び上記式(2)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)は、以下に述べるように、官能基を有するポリオキシアルキレン重合体を原料とし、その官能基の一部又は全部に有機基を介して加水分解性シリル基を導入して製造されることが好ましく、例えば、特開平3-47825号公報、特開平3-72527号公報、特開平3-79627号公報に記載されているものが挙げられる。

(原料ポリオキシアルキレン重合体)本発明において使用されるポリオキシアルキレン重合体(A)及び(B)の原料ポリオキシアルキレン重合体としては、触媒の存在下かつ開始剤の存在下、環状エーテル等を反応させて製造される水酸基末端のものが好ましい。またこの原料ポリオキシアルキレン重合体は、直鎖上であっても分枝状であってもよく、あるいは、これらの混合物で有っても良い。

【0012】開始剤としては1つ以上の水酸基を有するヒドロキシ化合物等が使用できる。環状エーテルとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキシレンオキシド、テトラヒドロフラン等が挙げられる。触媒としては、カリウム系化合物やセシウム系化合物等のアルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ポルフィリン触媒などが挙げられる。

【0013】官能基数としては2~8の原料ポリオキシアルキレン重合体が好ましく、官能基数が2または3のものを原料とした場合、硬化物特性として柔軟性を大きく、優れた接着強度を発揮するポリオキシアルキレン重合体(A)及び(B)が得られることから、特に好ましい。原料ポリオキシアルキレン重合体としては、高分子量のものが好ましく、さらに、重量平均分子量(M_w)および数平均分子量(M_n)の比 M_w/M_n が小さい、分子量分布の狭いものが好ましい。

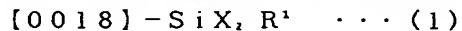
【0014】同じ数平均分子量(M_n)で異なる M_w/M_n の原料ポリオキシアルキレン重合体と比較した場合、 M_w/M_n が小さいものほど、重合体の粘度が低くなり作業性に優れるという特徴を有する。また、重合体の粘度をある一定のレベルに調整しようとした場合、 M_w/M_n の小さいものほど、低分子量の重合体の含有量が少なくなる。これにより、これを原料として得られる加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体は、 M_w/M_n の大きいものを原料とした場合に比べ、硬化時の深部硬化性が良くなるなど硬化特性に優れ、また、硬化して得られた硬化物は、弾性率が同じものでも硬化物の伸びが大きく高強度となる。

【0015】高分子量の原料ポリオキシアルキレン重合体は、複合金属シアン化物錯体触媒を用いる方法や、アルカリ触媒などを用いて製造した比較的低分子量のポリオキシアルキレン重合体を塩化メチレンなどの多ハロゲン化合物を反応させることにより多量化して高分子量化する方法等により、得ることが出来る。また、 M_w/M_n の小さい原料ポリオキシアルキレン重合体は、複合金属シアン化物錯体を触媒として得られるものが好ましい。複合金属シアン化物錯体としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、なかでもエーテルおよび/またはアルコール錯体が好ましい。その組成は本質的に特公昭46-27250号公報に記載されているものが使用できる。この場合、エーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル（グリム）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）等が好ましく、錯体の製造時の取り扱いの点からグリムが特に好ましい。アルコールとしてはt-ブタノールが好ましい。

【0016】具体的には、原料ポリオキシアルキレン重合体の分子量としては、数平均分子量（ M_n ）で6,000～50,000のものが好ましく、8,000～20,000のものが特に好ましい。また、原料ポリオキシアルキレン重合体の M_w/M_n としては、1.7以下が好ましく、1.6以下がさらに好ましく、1.5以下が特に好ましい。

【0017】原料ポリオキシアルキレン重合体としては、具体的にはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシヘキシレン、ポリオキシテトラメチレンおよび2種以上の環状エーテルの共重合物が挙げられる。特に好ましい原料ポリオキシアルキレン重合体は2～6価のポリオキシプロピレンポリオールであり、特にポリオキシプロピレンジオールとポリオキシプロピレントリオールである。また、下記（イ）や（ニ）の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどの不飽和基のポリオキシアルキレン重合体も使用できる。

（ポリオキシアルキレン重合体（A））ポリオキシアルキレン重合体（A）は、分子鎖の末端または側鎖に下記式（1）で表される加水分解性ケイ素基を有する。

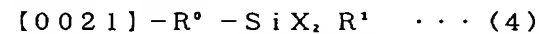


（式（1）中、 R^1 は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、ただし、2個のXは同じでも異なってもよい。）

式（1）中 R^1 は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基であり、炭素数8以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等があげられ、メチル基が特に好ましい。 R^1 が複数個存在するときはそれらの R^1 は同じでも異なってもよい。

【0019】Xにおける加水分解性基としては、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルケニルオキシ基、カルバモイル基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基などが挙げられる。これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、4以下が特に好ましい。これらのうち、加水分解性が穏やかで取り扱いやすいという観点から、アルコキシ基が特に好ましい。アルコキシ基としては特にメトキシ基、エトキシ基が好ましく、メトキシ基が最も好ましい。

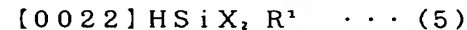
【0020】すなわち、下記式（1）で表される加水分解性ケイ素基としては、アルキルジアルコキシシリル基を有する構造であることが特に好ましく、メチルジメトキシシリル基が最も好ましい。式（1）で表される加水分解性ケイ素基は、通常有機基を介して、原料ポリオキシアルキレン重合体に導入される。すなわち、ポリオキシアルキレン重合体（A）は式（4）で表される基を有することが好ましい。



（式（4）中、 R^0 は2価の有機基、 R^1 、Xは上記に同じ。）

原料ポリオキシアルキレン重合体へ加水分解性ケイ素基を導入する方法は特に限定されないが、たとえば以下の（イ）～（ニ）の方法で導入できる。

（イ）水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に、不飽和基を導入した後、式（5）で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。



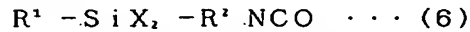
（式（5）中、 R^1 、Xは前記に同じ。）

不飽和基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物を、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合またはカーボネート結合などにより結合させる方法が挙げられる。ここでいう不飽和基としては、 $CH_2=CH-R'$ （ R' は炭素数1～18の2価の炭化水素基）が好ましい。 R' は炭素数1～5の炭化水素基であることが好ましい。不飽和基としてはアリル基が特に好ましい。また不飽和基および官能基を有する化合物としてはアリルクロリドが特に好ましく、これを用いることにより、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の水酸基をアリルオキシ基とすることができる。アルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどの不飽和基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより原料ポリオキシアルキレン重合体の側鎖に不飽和基を導入する方法も使用できる。

【0023】また、ヒドロシリル化合物を反応させる際には、白金系触媒、ロジウム系触媒、コバルト系触媒、パラジウム系触媒、ニッケル系触媒などの触媒を使用できる。塩化白金酸、白金金属、塩化白金、白金オレフィ

ン錯体などの白金系触媒が好ましい。また、ヒドロシリル化合物を反応させる反応は、30～150℃、好ましくは60～120℃の温度で数時間行うことが好ましい。

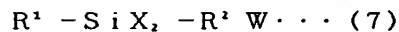
【0024】(ロ) 水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に式(6)で表される化合物を反応させる方法。



(式(6)中、 R^1 、 X は前記に同じ。 R^2 は炭素数1～17の2価炭化水素基。)

上記反応の際には、公知のウレタン化触媒を用いてもよい。また上記反応は20～200℃、好ましくは50～150℃の温度で数時間行うことが好ましい。

【0025】(ハ) 水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に式(7)で表されるケイ素化合物のW基を反応させる方法



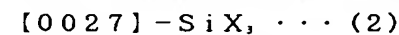
(式(7)中、 R^1 、 R^2 、 X は前記に同じ。Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれる活性水素含有基。)

(ニ) 水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に不飽和基を導入した後、その不飽和基と、Wがメルカプト基である式(7)で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0026】不飽和基を導入する方法及び不飽和基は

(イ) において説明したものと同様である。Wがメルカプト基である式(7)で表されるケイ素化合物としては、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。上記反応の際には、ラジカル発生剤などの重合開始剤を用いてもよく、場合によっては重合開始剤を用いることなく放射線や熱によって反応させてもよい。重合開始剤としては、たとえばパーオキシド系、アゾ系、またはレドックス系の重合開始剤や金属化合物触媒などが挙げられる。重合開始剤としては具体的には、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルプロピロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、t-アルキルパーオキシエステル、アセチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネートなどが挙げられる。また上記反応は20～200℃、好ましくは50～150℃で数時間～数十時間行うことが好ましい。

(ポリオキシアルキレン重合体(B)) ポリオキシアルキレン重合体(B)は、分子鎖の末端または側鎖に下記式(2)で表される加水分解性ケイ素基を有する。

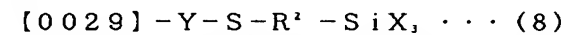


(式(2)中、 X は前記に同じ。3個の X は同じでも異なってもよい。)

上記式(2)で表される加水分解性ケイ素基を有する重

合体は、反応性の高いことから、硬化時の硬化速度が非常に速いという特性を有する。式(2)中の X における加水分解性基としては、前記に同じく、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルケニルオキシ基、カルバモイル基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基、ヒドリド基などが挙げられ、これらうちアルコキシ基が好ましく、具体的にはメトキシ基、エトキシ基が好ましく、メトキシ基が最も好ましい。

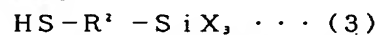
【0028】すなわち、下記式(2)で表される加水分解性ケイ素基としては、トリアルコキシシリル基を有する構造であることが特に好ましい。トリメトキシシリル基が最も好ましい。重合体(B)は重合体(A)と同様に、式(2)で表される加水分解性ケイ素基が、有機基を介して、原料ポリオキシアルキレン重合体に導入されることが好ましい。すなわちポリオキシアルキレン重合体(B)は式(8)で表される基を有することが好ましい。



(式(8)中、 X は前記に同じ。3個の X は同じでも異なってもよい。 Y は1～17の2価炭化水素基。 R^2 は炭素数1～17の2価炭化水素基。)

Y としては炭素数1～5の炭化水素基が好ましく、トリメチレン基が特に好ましい。 R^2 としては炭素数1～5の炭化水素基が好ましく、トリメチレン基が特に好ましい。

【0030】ポリオキシアルキレン重合体(B)は、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に不飽和基を導入した後、該不飽和基と式(3)で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させることにより得られる。



(式(3)中、 X は前記に同じ。3個の X は同じでも異なってもよい。 R^2 は炭素数1～17の2価炭化水素基。)

導入法の詳細については、前記ポリオキシアルキレン重合体(A)の加水分解性ケイ素基を導入する方法(ニ)において説明したのと同様である。不飽和基としては前述のとおり $CH_2=CH-R'$ (R' は前記に同じ)が好ましい。

【0031】式(3)で表されるケイ素化合物としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。上記方法にて得られるポリオキシアルキレン重合体は、硬化速度の大きいという特性を有し、かつ低粘度で作業性に優れるという特徴を有する。また、原料の入手も容易で、工業的にも有用である。

(エポキシ樹脂(C)) 本発明に使用するエポキシ樹脂(C)としては、従来公知のものを広く使用でき、具体的にはビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA

10

20

30

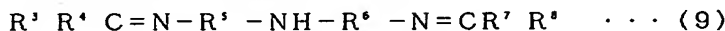
40

50

のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などの難燃型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボロレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、4-グリシジルオキシ安息香酸グリシジル、フタル酸ジグリシジル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルなどのジグリシジルエステル系エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N、N-ジグリシジリアニン、N、N-ジグリシジルー-オートルイジン、トリグリシジリイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどの多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、レゾルシン型エポキシ樹脂、石油樹脂などの不飽和重合体のエポキシ化物等があげられるが、これらに限定されない。これらのうち、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、及びフタル酸ジグリシジルエステル系のエポキシ樹脂が特に好ましい。

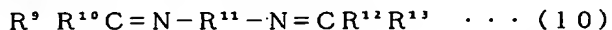
【0032】エポキシ樹脂(C)としては、分子中にエポキシ基を2個以上含有するものが、硬化に際し反応性が高く、また硬化物が3次元的網目構造を造り易い等の点から、特に好ましい。

(エポキシ硬化剤(E))本発明の室温硬化性組成物 *30



(式中、 R^1 、 R^4 、 R^7 、 R^8 は水素原子、ハロゲン ※水素基。)

原子または1価の炭化水素基。 R^5 、 R^6 は2価の炭化※



(式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{13} は水素原子、ハロゲン原子または1価の炭化水素基。 R^{12} は2価の炭化水素基。)

これらの化合物は、水分と反応してはじめてアミンを生成することから、潜伏性硬化剤として使用でき、特に一成分型の配合等において使用した場合、他のエポキシ硬化剤に比較して、貯蔵安定性が優れるという特徴を有する。

【0034】代表的な例としては、ジエチレントリアミン等のポリアミンとメチルエチルケトン等のカルボニル化合物の脱水反応で得られる化合物等があげられるが、これに限定されない。また、上記式(9)で示されるケチミン類のアミノ基をスチレンオキシド、ブチルグリシジルエーテル、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエト

* (D)は、さらに、エポキシ硬化剤(E)を含有することが好ましい。エポキシ硬化剤(E)としては、従来公知のものを広く使用でき、具体的にはジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、2, 4, 6-トリリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等のアミン類またはそれらの塩類、アルジミン類、エナミン類、ポリアミド樹脂、イミダゾール類、ジシアンジアミド類、三フッ化ホウ素錯化合物類、無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ドデシル無水コハク酸、無水ピロメリット酸、無水クロレン酸等の無水カルボン酸類、フェノキシ樹脂、カルボン酸類、アルコール類等、エポキシ基と反応しうる基を平均して分子内に少なくとも1個有するポリアルキレンオキシド系重合体(末端アミノ化ポリオキシプロピレングリコール、末端カルボキシル化ポリオキシプロピレングリコール等)、末端が水酸基、カルボキシル基、アミノ基等で修飾されたポリブタジエン、水添ポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル系重合体等の液状末端官能基含有重合体等があげられるが、これらに限定されない。これらのうち、2, 4, 6-トリリス(ジメチルアミノメチル)フェノールが最も好ましい。

【0033】また、下記式(9)または(10)で示されるようなケチミン類やシラザン類のような化合物も使用できる。

キシシラン等のエポキシ基含有化合物や、フェニルイソシアネート等のモノイソシアネート化合物と反応させた化合物も使用できる。

(加水分解性ケイ素基および加水分解性ケイ素基以外の反応性官能基を併有する化合物(F))本発明の室温硬化性組成物(D)は、さらに、加水分解性ケイ素基および加水分解性ケイ素基以外の反応性官能基を併有する化合物(F)を含有してもよい。化合物(F)は、1分子中に少なくとも2種類の反応性の異なる官能基を有する化合物であり、かつ、加水分解性シリル基を必須とするものであり、通常シランカップリング剤あるいは密着性付与剤として知られている化合物を意味する。化合物(F)としては、例えば「カップリング剤の最適選定および使用技術、評価法(技術情報協会)」等にも記載されているような、従来公知の化合物が使用できる。室温硬化性組成物(D)が化合物(F)を含有した場合、被

着体との接着力がさらに向上することから好ましい。

【0035】化合物(F)における加水分解性ケイ素基としては、式(1)及び式(2)で表される加水分解性ケイ素基が好ましい。化合物(F)における加水分解性ケイ素基以外の反応性官能基としてはエポキシ基、アミノ基、メルカプト基、(メタ)アクリロキシ基、カルボキシ基などが好ましい。

【0036】化合物(F)としては、エポキシ基含有シラン類、アミノ基含有シラン類、メルカプト基含有シラン類、(メタ)アクリロキシ基含有シラン類、及びカルボキシ基含有シラン類等が挙げられる。エポキシ基含有シラン類としては、具体的には3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-(N,N-ジグリシジル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N-グリシジル-N,N-ビス[3-(メチルジメトキシシリル)プロピル]アミン、N-グリシジル-N,N-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アミン等が挙げられる。

【0037】アミノ基含有シラン類としては、具体的には3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N,N-ビス[3-(メチルジメトキシシリル)プロピル]アミン、N,N-ビス[3-(メチルジメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N,N-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N-[(3-トリメトキシシリル)プロピル]ジエチレントリアミン[H₂N(C₂H₄NH)₂C₂H₄Si(OCH₃)₃], N-[(3-トリメトキシシリル)プロピル]トリエチレントトラミン[H₂N(C₂H₄NH)₃C₂H₄Si(OCH₃)₃], 3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-(N-ビニルベンジル-2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アニリノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0038】メルカプト基含有シラン類としては、具体的には3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等があげられる。

(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類としては、具体的には3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0039】カルボキシ基含有シラン類としては、具体的には2-カルボキシエチルトリエトキシシラン、2-カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(N-カルボキシルメチル-2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。また、これらの化合物を2種以上反応させて得られる反応物を用いてもよい。反応物の例としてはアミノ基含有シラン類とエポキシ基含有シラン類との反応物、エポキシ基含有シラン類とメルカプト基含有シラン類の反応物、メルカプト基含有シラン類どうしの反応物、アミノ基含有シラン類と(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類との反応物等が挙げられる。これらの反応物は上記化合物を混合し室温~150℃の温度範囲で1~8時間攪拌することによって容易に得られる。

【0040】化合物(F)は単独で使用してもよく、2種類以上併用してもよい。

(室温硬化性組成物(D))本発明の室温硬化性組成物(D)における、ポリオキシアルキレン重合体(A)及び(B)の割合は、用途や必要とする特性などに応じて任意に選択することができる。

【0041】ポリオキシアルキレン重合体(A)と(B)の割合は任意であるが、重量比で(A):(B)=5~95:95~5が好ましく、さらに(A):(B)=20~80:80~20が好ましく、(A):(B)=30~70:70~30が最も好ましい。すなわち、ポリオキシアルキレン重合体(A)と(B)の割合を任意に調整することで、硬化性の調整が広い範囲で可能となる。具体的には、ポリオキシアルキレン重合体(B)の割合を大きくする程硬化性を速くすることが出来、ポリオキシアルキレン重合体(B)の割合を少なくしていくことで、従来同等の硬化性に近いものまで、任意の硬化性を有する組成物を得ることが出来る。ポリオキシアルキレン重合体(B)の割合の大きいものを接着剤やシーリング材等として使用した場合、硬化性の速いことから、施工後の接着性の強度の発現が速いという効果が得られ、特に、接着性が発現するまでの間、被着体を動かないように固定していなければならないような使用方法や、短時間で接着したい場合、また、低温下での硬化を速くしたい場合などにおいて有用である。一方

で、硬化物の伸び特性については、ポリオキシアルキレン重合体(A)の割合の大きいものほど優れることから、用途や必要とする特性に応じてポリオキシアルキレン重合体(A)及び(B)の割合を任意に変えることで、その時々最適な組成物を得ることが肝要である。

【0042】また、本発明の室温硬化性組成物(D)における、ポリオキシアルキレン重合体(A)及び(B)に対するエポキシ樹脂(C)の割合は、任意に選択することができるが、ポリオキシアルキレン重合体(A)及び(B)の合計100重量部に対して、1~300重量部が好ましく、1~100重量部が特に好ましい。エポ

キシ樹脂(C)がこれより少ない場合には、硬化後の硬化物の強度が不十分となり、またこれよりも多い場合には伸度が不十分となり、好ましくない。

【0043】さらに、本発明の室温硬化性組成物(D)における、ポリオキシアルキレン重合体(A)及び(B)に対する化合物(F)の割合は任意に選択することができるが、ポリオキシアルキレン重合体(A)及び(B)の合計100部に対して、0~30重量部が好ましく、0.1~10重量部が特に好ましい。化合物(F)を上記範囲を超えて添加した場合、組成物の取り扱い性などの物性バランスが損なわれたり、また、組成物のコストが高くなることなどから、好ましくない。

【0044】本発明の室温硬化性組成物(D)は、必須ではないが、以下に示すような添加剤を含んでいても、含んでいなくても良い。以下、添加剤について説明する。

(充填剤) 充填剤としては公知の充填剤が使用できる。充填剤の使用量はポリオキシアルキレン重合体(A)及び(B)の合計100重量部に対して0.001~1000重量部、特に50~250重量部が好ましい。充填剤の具体例としては以下のものが挙げられる。これらの充填剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0045】平均粒径1~20 μ mの重質炭酸カルシウム、沈降法により製造した平均粒径1~3 μ mの軽質炭酸カルシウム、表面を脂肪酸や樹脂酸系有機物で表面処理した膠質炭酸カルシウム、軽微性炭酸カルシウム等の炭酸カルシウム類、フュームシリカ、沈降性シリカ、表面シリコン処理シリカ微粉体、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、樹脂ビーズ、木粉、パルプ、木綿チップ、マイカ、くるみ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末等の粉体状充填剤。石綿、ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバー等の繊維状充填剤。

【0046】また、無機質あるいは有機質の公知の中空体が使用できる。中空体は、比重が低いことから、組成物及びその硬化物を軽量化、及び、組成物の糸引き性が改善されるなど、作業性が向上する。無機質の中空体としては、ケイ酸系中空体及び非ケイ酸系中空体が例示でき、ケイ酸系中空体としては、シラスバルーン、パーライト、ガラスバルーン、シリカバルーン、フライアッシュバルーンが、非ケイ酸系中空体としてはアルミナバルーン、ジルコニアバルーン、カーボンバルーン等が例示でき、シラスバルーン及びガラスバルーンが特に好ましく、ガラスバルーンが最も好ましい。

【0047】ガラスバルーンの平均粒径、平均粒子密度等には特に限定は無いが、通常平均粒子径10~500

μ m程度、好ましくは30~100 μ m程度、平均粒子密度0.1~0.6g/cc程度、好ましくは0.15~0.3g/cc程度、嵩密度0.05~0.5g/cc程度、好ましくは0.07~0.3g/cc程度、耐圧強度10~1000kg/cm²程度、好ましくは15~300kg/cm²程度、嵩容量90%以上のものが一般的である。ガラスバルーンの形状等にも特に限定はないが、真球に近いものほど組成物の粘度が低くなることから好ましい。

【0048】また、有機質の中空体としては、熱硬化性樹脂の中空体と熱可塑性樹脂の中空体が例示でき、熱硬化性樹脂の中空体としてはフェノールバルーン、エポキシバルーン、尿素バルーンが、熱可塑性樹脂の中空体としては、サランバルーン、ポリスチレンバルーン、ポリメタクリレートバルーン、ポリビニルアルコールバルーン、スチレン-アクリル系バルーンが例示できる。また、熱可塑性樹脂の中空体の表面を熱硬化性樹脂でコーティングしたものや、架橋した熱可塑性樹脂の中空体も使用できる。粒子としては、いわゆる中空体の他に、空孔を有する多孔質の中空粒子があげられ、あらかじめ発泡したものでもよく、また、発泡剤を含むものを配合後に発泡させても良い。

【0049】有機質の中空体を用いた場合、組成物及びその硬化物を軽量化する効果の他、硬化後の硬化物の引張特性において低モジュラスで伸びに優れるという特徴を有する硬化性組成物を得ることが出来る。また、有機質中空体の表面を不活性無機粉体でコーティングしたハイブリッド型の中空体もあげられ、具体的には、ポリアクリロニトリルを主成分とする中空体の表面を炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの粉体でコーティングしたものが、他の充填剤とのなじみの良いことから好ましい。

【0050】無機質の中空体の具体例としては、例えば、シラスバルーンとしてはウインライト(イデチ化成)等が、ガラスバルーンとしてはスコッチライト(ガラスパブルズ(3M)、CEL-STAR(東海工業)、Q-CEL(バシフィックケミカル)、MICRO BALLOON(EMERSON & CUMING)、CELAMIC GLASS MODULES(PITTSBURGH CORNING CORP.)等が、フライアッシュバルーンとしてはCEROSPHERES(PFA MARKETING LTD.)、FILLITE(FILLITE U.S.A. INC.)等が、アルミナバルーンとしてはBW(昭和電工)、ジルコニアバルーンとしてはHOLLOW ZIRCONIUM SPHERES(ZIRCOA)等が、カーボンバルーンとしてはクレカスフェア(呉羽化学)、カーボスフェア(GENERAL TECHNOLOGIES CORP.)等があげられる。

【0051】有機質の中空体の具体例としては、例え

ば、フェノールバルーンとしてはPHENOLIC MICROBALLOONS (UCC) 等が、エポキシバルーンとしてはECCOSPHERES EP (EMERSON & CUMING) 等が、尿素バルーンとしてはECCOSPHERES VF-0 (EMERSON & CUMING) 等が、サランバルーンとしてはSARAN MICROSPHERES (DOWCHEMICAL COMPANY)、エクспанセル (日本ファイライト)、マツモトマイクロスフェア (松本油脂製薬) 等が、ポリスチレンバルーンとしてはDYLITE EXPANDABLE POLYSTYRENE (ARCO POLYMERS INC.)、EXPANDABLE POLYSTYRENE BEADS (BASF WYANDOTE CORP.) 等が、架橋型スチレン-アクリル酸バルーンとしてはSX863 (P) (日本合成ゴム) 等があげられる。

【0052】また、有機質中空体の表面を不活性無機粉体でコーティングしたハイブリッド型の中空体としては、マツモトマイクロスフェア-MFLシリーズ (松本油脂製薬) 等が例示できる。中空体の使用量は、ポリオキシアルキレン重合体 (A) 及び (B) の合計100重量部に対して0.01~100重量部、好ましくは0.1~50重量部、さらに好ましくは0.3~40重量部が好ましい。

【0053】中空体、特にガラスバルーンのような比較的脆い材質の中空体の混合にあたっては、混合時の剪断力によって中空体が壊れないよう注意することが必要である点を除けば、通常の充填剤と同様にして扱うことができる。

【可塑剤】可塑剤としては公知の可塑剤が使用できる。可塑剤の使用量はポリオキシアルキレン重合体 (A) 及び (B) の合計100重量部に対して0.001~100重量部が好ましい。可塑剤の具体例としては以下のものが挙げられる。

【0054】フタル酸ジ (2-エチルヘキシル)、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジイソノニル等のフタル酸エステル類。アジピン酸ジオクチル、コハク酸ビス (2-メチルノニル)、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル。ペンタエリスリトールエステルなどのアルコールエステル類。

【0055】リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類。エポキシ化大豆油、4,5-エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤。塩素化パラフィン。2塩基酸と2価アルコールとを反応させてなるポリエステル類などのポリエステル系可塑剤。

【0056】ポリオキシアルキレン、ポリエステル、ポリ- α -メチルスチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、アルキド樹脂、ポリクロロブレン、ポリイソプレ

ン、ポリブテン、水添ポリブテン、エポキシ化ポリブタジエン及びブタジエン-アクリロニトリル共重合体等の高分子可塑剤。これらのうち、ポリオキシアルキレン重合体 (A) 及び (B) との相溶性の観点から、ポリオキシアルキレンが好ましい。このようなポリオキシアルキレンとしては、分子量4000以上のものが好ましく、また、複合シアン化物錯体等を使用して製造された M_w/M_n が1.5以下のポリオキシアルキレンが、低分子量体が少なくかつ低粘度である点から好ましい。このようなポリオキシアルキレンとしては、水酸基含有ポリオキシアルキレンでも良く、その水酸基を他の有機基に変換して得られる重合体でも良い。具体的には末端水酸基をエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合などの結合を介して、アルキル基、アルケニル基等の炭化水素基で封止した重合体に変換したものが特に好ましい。最も好ましくはエーテル結合を介してアリル基で封止した重合体である。

【0057】これらの可塑剤は用途や目的に応じて適宜選択することができる。汎用性の高いフタル酸ジ (2-エチルヘキシル) の使用が最も一般的であるが、たとえば、高耐候を向上させたい場合は、分子量の大きい、いわゆる高分子可塑剤を使用し、また、接着剤用途の場合は、可塑剤は必ずしも必要ではなく、むしろ可塑剤を使用しない無可塑配合とすることで接着性を向上することができる。

【0058】これらの可塑剤は単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

【溶剤】また本発明の組成物を硬化性組成物として用いる場合、粘度の調整、組成物の保存安定性向上を目的として、溶剤を添加することもでき、特に、主として接着剤用途等の可塑剤を使用しない無可塑配合において、粘度を調整する際に有用である。溶剤の使用量はポリオキシアルキレン重合体 (A) 及び (B) の合計100重量部に対して0.001~500重量部が好ましい。

【0059】溶剤としては脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、エステルアルコール類、ケトンアルコール類、エーテルアルコール類、ケトンエーテル類、ケトンエステル類、エステルエーテル類を使用できる。アルコール類は、本発明の組成物を長期に保存する場合、保存安定性が向上するので好ましい。アルコール類としては、炭素数1~10のアルキルアルコールが好ましく、メタノール、エタノール、イソプロパノール、イソペンチルアルコール、ヘキシルアルコール等が特に好ましい。

【硬化促進触媒】本発明における硬化性組成物を硬化させる際には加水分解性基含有ケイ素基の硬化反応を促進する硬化促進触媒を使用してもよい。具体的な例としては下記の化合物が挙げられる。それらの1種または2種以上が使用される。硬化促進触媒はポリオキシアルキレ

10

20

30

40

50

ン重合体(A)及び(B)の合計100重量部に対して0.0001~10重量部使用することが好ましい。

【0060】具体的には、以下に示すスズ化合物が挙げられる。2-エチルヘキサノ酸スズ、ナフテン酸スズ、ステアリン酸スズ等の2価スズの各種化合物。ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズモノアセテート、ジブチルスズマレート等のジアルキルスズジカルボキシレートやジアルキルスズモノカルボキシレートのような有機スズカルボン酸塩、ジアルキルスズビスアセチルアセトナート、ジアルキルスズモノアセチルアセトナートモノアルコキシド等のスズキレート化合物、ジアルキルスズオキシドとエステル化合物の反応物、ジアルキルスズオキシドとアルコキシシラン化合物の反応物、ジアルキルスズジアルキルスルフィド等の4価スズ各種化合物。

【0061】尚、スズキレート化合物としては、ジブチルスズビスアセチルアセトナート、ジブチルスズビスエチルアセトアセテート、ジブチルスズモノアセチルアセトナートモノアルコキシド等が挙げられる。また、ジアルキルスズオキシドとエステル化合物の反応物として、ジブチルスズオキシドとフタル酸ジオクチルやフタル酸ジイソノニル等のフタル酸エステルとを加熱混合して反応させ、液状にしたスズ化合物が挙げられる。この場合、エステル化合物としては、脂肪族、芳香族カルボン酸のエステル以外にも、テトラエチルシリケートやその部分加水分解縮合物等も使用できる。

【0062】また、これらのスズ化合物を低分子アルコキシシラン等と反応あるいは混合した化合物も好ましく、使用できる。また、スズ化合物以外にも使用できる硬化促進剤としては、次のものが挙げられる。アルキルチタン酸塩、有機ケイ素チタン酸塩、有機カルボン酸ビスマス塩、有機カルボン酸鉛塩等の金属塩。

【0063】リン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸、リン酸ビス(2-エチルヘキシル)等の酸性化合物。ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、N,N-ジメチル-オクチルアミン等の脂肪族モノアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン等の脂肪族ポリアミン化合物、芳香族アミン化合物、アルカノールアミン、3-(2-アミノエチル)アミノ-プロピルトリメトキシシランや3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシランカップリング剤等のアミン化合物。

【0064】スズ化合物やビスマス化合物は、アミン化合物、特に1級アミン化合物と併用すると、硬化促進効果が向上するので併用が好ましい。また、上記の酸性化合物とアミン化合物等の塩基性化合物を組み合わせることによって、特に比較的高温領域においてより高い硬化促進効果を示す。硬化促進剤は1種または2種以上を組

み合わせて使用できる。

(貯蔵安定剤)また本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性をさらに改良するために貯蔵安定剤を添加できる。貯蔵安定剤とは、少量の水の存在下でポリオキシアルキレン重合体(A)及び(B)の加水分解を抑制しうる化合物あるいは脱水効果が高い化合物をいう。

【0065】貯蔵安定剤の使用量は、ポリオキシアルキレン重合体(A)及び(B)の合計100重量部に対して0~30重量部が好ましい。鉍酸またはクロロシランのように加水分解により強い酸を発生するような化合物は1重量部以下でその効果を発揮する。具体的には以下の化合物があげられる。これらは単独で用いることも併用することもでき、硬化触媒が添加される以前から少なくとも同時に添加されることが好ましい。

【0066】メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、イソブチルアルコール、2-ブタノール、t-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、1-ヘキサノール、オクチルアルコール、2-エチルヘキサノール、セロソルブ、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のアルコール類。

【0067】アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸ブチルなどの1,3-ジケトンおよびアセト酢酸エステル化合物、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチルなどのマロン酸エステル化合物等。鉍酸としては塩酸、硫酸、硝酸等の鉍酸等。[Me, CHO], P(=O)(OH), [Me, CHO]P(=O)(OH), (EtO), P(=O)(OH), (EtO)P(=O)(OH), (MeO), P(=O)(OH), (MeO)P(=O)(OH), (BuO), P(=O)(OH), (BuO)P(=O)(OH), (PrO), P(=O)(OH), (PrO)P(=O)(OH), 等のリン酸アルキルエステル類。(なお、Meはメチル基、Etはエチル基、Prはプロピル基、Buはブチル基を表し、以下においても同様である。)

オルトギ酸トリメチル、オルトギ酸トリエチル、オルトギ酸トリプロピル、オルトギ酸トリブチル等のオルトギ酸アルキルエステル類。

【0068】オルト酢酸アルキルエステルとしては、オルト酢酸トリメチル、オルト酢酸トリエチル等のオルト酢酸アルキルエステル類。テトラメチルシリケート、テトラエチルシリケート、テトラプロピルシリケート、テトラブチルシリケートなどのテトラアルキルシリケート。テトラメチルシリケート及び/又はテトラエチルシリケートの部分加水分解縮合物。

【0069】メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシランなどのアルキルトリアルコキシシラン。ビニルトリメトキシシランなどのアルケニルトリアルコキ

10

20

30

40

50

シシラン。フェニルトリメトキシシシランなどのアリールトリアルコキシシシラン。メチルトリクロロシシラン、メチルジクロロシシラン、ジメチルジクロロシシラン、トリメチルクロロシシラン、フェニルトリクロロシシラン、ジフェニルジクロロシシランなどのクロロシシラン類。

【0070】ヘキサメチルジシラザンなどのシラザン類。

$\text{CH}_3 = \text{Si}(\text{ON}=\text{CMe}_2)_2$ 、 $\text{MeSi}(\text{NMe}_2)_3$ 、 $\text{MeSi}(\text{ONMe}_2)_3$ 、 $\text{MeSi}(\text{NMe}_2)_2\text{C}(=\text{O})\text{Me}$ 、 $\text{MeSi}(\text{OCMe}=\text{CH}_2)_3$ 、。

【0071】テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラオクチルオキシチタン等の加水分解性有機チタン化合物、およびそれらの縮合物、 $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_4$ 、 $[\text{OCMe}=\text{CHCOMe}]_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 、 $[\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2]_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 、 $[\text{OCHMeCOOH}]_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_4$ 、 $[\text{OCOC}_2\text{H}_5]_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_4$ 、 $[\text{OCOC}_2\text{H}_5]_4$ 、イソプロポキシチタンジメタクリレートモノイソステアレート、イソプロポキシチタントリス(4-アミノベンゾエート)、イソプロポキシチタントリス(ジオクチルホスフェート)等。

【0072】ゼオライト。ドデシルメルカプタン、t-ブチルメルカプタンなどのアルキルメルカプタン。γ-メルカプトプロピルトリメトキシシシランなどのメルカプトシシラン。2-メルカプトプロピオン酸、チオサリチル酸などのメルカプト基含有カルボン酸。

【0073】チオグリコール酸2-エチルヘキシルなどのメルカプト基含有エステル化合物。カブキア3-800(ダイヤモンドシャムロックケミカルズ社製両末端メルカプト基含有ポリオキシアルキレン)のようなメルカプト基含有ポリマーやチオフェノール、チオ安息香酸等。

【0074】これらのうち、コスト、効果の点からビニルトリメトキシシシラン、テトラエトキシシシラン、テトラメチルシリケート及び/又はテトラエチルシリケートの部分加水分解縮合物が最も好ましい。

(チキソ性付与剤) また垂れ性の改善のためチキソ性付与剤を使用してもよい。このようなチキソ性付与剤としては水添ひまし油、脂肪酸アミド等が用いられる。

(老化防止剤) また、老化防止剤としては、ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系、アクリレート系、ヒンダードフェノール系、リン系、硫黄系の各化合物等、一般に用いられている酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤が適宜用いられる。これらの老化防止剤は、併用しても良く、また、併用することが特に好ましい。特に、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤から2種またはすべてを組み合わせ使用することにより、それぞれの特徴を生かして全体として効果を向上させる場合の

あることから、好ましい方法である。具体的には、3級または2級のヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒンダードフェノール系および/またはホスファイト系酸化防止剤を組み合わせることが特に効果的である。老化防止剤の使用量はそれぞれポリオキシアルキレン重合体(A)及び(B)の合計100重量部に対して0.1~10重量部の範囲であることが好ましい。0.1重量部未満では耐候性の改善の効果が少なく、5重量部を越えると、効果に大差が無く、経済的に不利である。

【0075】酸化防止剤としてはヒンダードフェノール系及び/又はホスファイト系抗酸化剤が好ましく、具体的には、以下のものが例示できる。ノクラック200、ノクラックM-17、ノクラックSP、ノクラックSP-N、ノクラックNS-5、ノクラックNS-6、ノクラックNS-30、ノクラック300、ノクラックNS-7、ノクラックDAH(以上いずれも大内新興化学工業製)、アデカスタブAO-30、アデカスタブAO-40、アデカスタブAO-50、アデカスタブAO-60、アデカスタブAO-616、アデカスタブAO-15、アデカスタブAO-18、アデカスタブ328、アデカスタブAO-37(以上いずれも旭電化工業株式会社製)、IRGANOX-245、IRGANOX-259、IRGANOX-565、IRGANOX-1010、IRGANOX-1035、IRGANOX-1076、IRGANOX-1081、IRGANOX-1098、IRGANOX-1222、IRGANOX-1330、IRGANOX-1425WL(以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)。

【0076】光安定剤としては、2級及び/又は3級ヒンダードアミン系化合物が好ましく、具体的には、チヌビン622LD、チヌビン144、CHIMASSORB944LD、CHIMASSORB119FL(以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)、アデカスタブLA-57、アデカスタブLA-62、アデカスタブLA-67、アデカスタブLA-63P、アデカスタブLA-68LD、アデカスタブLA-601(以上いずれも旭電化工業株式会社製)、サノールLS-770、サノールLS-765、サノールLS-292、サノールLS-2626、サノールLS-1114、サノールLS-744(以上いずれも三共(株)製)などが例示できる。

【0077】紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系化合物またはベンゾエート系化合物が好ましく、具体的には、チヌビンP、チヌビン234、チヌビン320、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン329、チヌビン213、チヌビン120(以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)が例示できる。

【0078】また、上記化合物の混合物であるチヌビン

B5353、チヌピンB75（以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製）なども使用できる。

（空気硬化性化合物、光硬化性化合物）ほこりの付着性や表面タックを長期にわたり改善する目的で、空気酸化硬化性化合物や光硬化性化合物を添加できる。これらの化合物は、単独で用いても良いが、併用することがより好ましい。その使用量はポリオキシアルキレン重合体

（A）及び（B）の合計100重量部に対して0.001～50重量部が好ましい。

【0079】空気酸化硬化性化合物としては、空気中の酸素により反応を起こす不飽和基を分子内に含有する化合物が好ましい。具体的には、桐油、アマニ油、エノ油、大豆油、ひまわり油、麻実油などの乾性油、乾性油を變成して得られる各種アルキッド樹脂、乾性油と官能性ポリオキシアルキレンとの反応生成物、乾性油とイソシアネート化合物との反応生成物（ウレタン化油）、乾性油により變成されたアクリル系重合体、乾性油により變成されたエポキシ樹脂、乾性油により變成されたシリコン樹脂、また、ポリブタジエン、炭素数5～8のジエンの重合体や共重合体などのジエン系重合体、アリロキシ基含有グリコールと多価カルボン酸との重縮合により得られるアリロキシ基含有ポリエステル化合物（空乾性不飽和ポリエステル）、さらには該重合体や共重合体の各種変性物（マレイン化変性、ポイル油変性等）などが挙げられる。

【0080】光硬化性化合物としては、光の作用によってかなり短時間に分子構造が化学変化をおこし硬化などの物性的変化を生ずるものが使用できる。この種の化合物としてはモノマー、オリゴマー、樹脂またはそれらを含む組成物など多くのものが知られ、また市販されており、これら公知の化合物を任意に使用できる。これらのうち、トリメチロールプロパン等の多価アルコール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール等のヒドロキシ化合物とアクリル酸やメタクリル酸を反応させて得られる（メタ）アクリロイル基を含有する化合物等の多官能アクリレート類が最も汎用的に用いられる。

（モジュラス調整剤）また、硬化物の物性調整と表面のべとつき低減の目的で、分子内に1個のシラノール基を有する化合物、あるいは分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成しうる化合物を添加できる。これらの化合物の添加により、表面のべとつきを悪化させることなく、モジュラスを低減する効果が得られる。その使用量はポリオキシアルキレン重合体（A）及び（B）の合計100重量部に対して0～10重量部が好ましい。

【0081】分子内に1個のシラノール基を有する化合物としては、トリメチルシラノール、トリエチルシラノール、トリフェニルシラノールなどが挙げられる。分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成しうる化合物としては、脂肪族アルコール、芳香族アルコールな

どのトリメチルシリルエーテルが使用できる。具体的には、N-トリメチルシリルアセトアミド、ヘキサメチルジシラザン、メトキシトリメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、イソプロピルオキシトリメチルシラン、ブトキシトリメチルシラン、ヘキシルオキシトリメチルシラン、2-エチルヘキシルオキシシラン、n-オクチルオキシシラン、2-クロロプロピルオキシトリメチルシラン、フェノキシトリメチルシラン、2-メチルフェノキシトリメチルシラン、2-クロロフェノキシトリメチルシラン、メトキシジメチルフェニルシラン、メトキシメチルジフェニルシラン、フェノキシジメチルフェニルシランなどが挙げられる。また、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価ヒドロキシ化合物の水酸基をトリメチルシリルエーテル化した化合物等も使用できる。

20 （その他）顔料として酸化鉄、酸化クロム、酸化チタン等の無機顔料およびフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の有機顔料を使用することができる。

【0082】また、用途に応じて、防カビ材、難燃剤等、公知の添加剤を使用することができる。本発明の室温硬化性組成物は、シーラント、防水材、接着剤、コーティング剤などに使用でき、特に硬化物自体の十分な凝集力と被着体への動的追従性が要求される用途に好適である。

【0083】

30 【実施例】以下に本発明の実施例及び比較例を説明する。なお、部とは重量部を示す。製造例1-1～1-6において、水酸基価換算分子量とは、原料である水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の水酸基価から換算した分子量を示す。Mw/Mnはゲルパーミエーションクロマトグラフにより溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定した値である。検量線はスチレンの標準サンプルを用いて作成した。

（製造例1-1）グリセリンを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつMw/Mn=1.3のポリオキシプロピレントリオールに、ナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去してポリプロピレンオキシドの末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次に塩化アリルを反応させて、未反応の塩化アリルを除去し、精製して、末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。この反応物に、ヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシリル基を有するポリプロピレンオキシド（P1）を

得た。

(製造例1-2) プロピレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n=1.3$ のポリオキシプロピレングリコールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアシル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端にメチルジメトキシシリル基を有するポリプロピレン

オキシド(P2)を得た。
(製造例1-3) 水酸化カリウム触媒を用いて得られた水酸基価換算分子量3000のポリオキシプロピレングリコールに、ナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去して、末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次にクロロプロモメタンと反応させて高分子量化を行った後、続いて塩化アリルを反応させて精製し、末端にアリルオキシ基を有するポリプロピレンオキシド($M_w/M_n=2.0$)を得た。これにヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端にメチルジ

メトキシシリル基を有する分子量9000のポリプロピレンオキシド(P3)を得た。
(製造例1-4) グリセリンを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n=1.3$ のポリオキシプロピレントリオールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアシル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。この反応物に対し、シリル化合物である3-メルカプト

プロピルトリメトキシシランを、重合開始剤である2, 2'-アゾビス-2-メチルプロピロニトリルを用いて反応させ、末端にトリメトキシシリル基を有するポリプロピレンオキシド(P4)を得た。
(製造例1-5) プロピレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n=1.3$ のポリオキシプロピレングリコールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアシル基を有するポリプロピレンオキシド

を得た。この反応物に対し、シリル化合物である3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを、重合開始剤である2, 2'-アゾビス-2-メチルプロピロニトリルを用いて反応させ、末端にトリメトキシシリル基を有するポリプロピレンオキシド(P5)を得た。
(製造例1-6) グリセリンを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドの重合を行い、水酸基価換算分子量10000、かつ $M_w/M_n=1.2$ のポリオキシプロピレ

ントリオールを得た後、精製した。これにγ-イソシア

ネートプロピルトリメトキシシランを加え、ウレタン化

反応を行い、末端にトリメトキシシリル基を有するポリプロピレンオキシド(P6)を得た。
(製造例2-1) 高分子可塑剤
グリセリンを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n=1.3$ のポリオキシプロピレントリオールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアシル基を有するポリプロピレンオキシド(G1)を得た。

(製造例2-2) 高分子可塑剤

グリセリンを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドの重合を行い、水酸基価換算分子量10000、かつ $M_w/M_n=1.2$ のポリオキシプロピレントリオールを得た後、精製した。(G2)

(製造例3-1) 重合体硬化促進触媒

ガラス製反応器中でトルエン150cm³にジブチルスズオキシド0.2モルを加え、2-エチルヘキサノール0.1モルを添加して、加熱攪拌下トルエンと共沸してくる水を除去しながら、理論量の水が留去し終わるまで反応させた。その後、アセチルアセトン0.1モルを加え、さらにトルエンと共沸してくる水を除去しながら、理論量の水が留去し終わるまで反応させた。微量の沈殿物を除去するために濾過を行い、さらにトルエンを減圧下で留去し、淡黄色のスズ化合物(J1)が得られた。

(製造例3-2) 重合体硬化促進触媒

還流冷却管と攪拌機を取り付けたガラスの三ツ口フラスコに、ジブチルスズオキシド1モルと2-エチルヘキサン酸エチル0.5モルを加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら120℃で5時間加熱して、均一の淡黄色のスズ化合物(J2)を得た。

(製造例4-1) エポキシ硬化剤

ガラス製反応器に、エピキュアH-1(油化シェルエポキシ社製エポキシ樹脂硬化剤)2モル及びKBM403(信越化学社製エポキシシラン)2.5モルを秤量し、窒素雰囲気下で攪拌しながら90℃で5時間加熱反応して、化合物(K1)を得た。

(製造例5-1) モジュラス調整剤

滴下ロートと還流冷却管と攪拌機をつけたガラス製の反応容器に、トリメチロールプロパン1モルを入れ、さらに粉碎した水酸化ナトリウムを3.3モル添加した。攪拌下室温で滴下ロートからトリメチルクロシラン3.0モルを1時間かけて滴下した。滴下終了後40℃に昇温して8時間攪拌した。反応が進むにつれて反応容器内に細かな塩化ナトリウムが析出してきた。核磁気共鳴スペクトルでトリメチルシリル基を分析することにより、反応がほぼ終了したことを確認した後、反応混合物を濾過し、濾液を塩化アンモニウム水溶液、イオン交換水の順で水層がpH試験紙で確認してほぼpH7なるまで充

10

20

30

40

50

分洗浄後、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄してから、有機層に無水硫酸ナトリウムを入れて乾燥した。無水硫酸ナトリウムを濾過によって除去し、減圧下で蒸留精製してトリメチロールプロパンのトリメチルシリルエーテル(L1)を得た。

(製造例5-2) モジュラス調整剤

滴下ロートと還流冷却管と攪拌機をつけたガラス製の反応容器に、2-エチルヘキシルアルコール1.5モルを入れ、室温でトリメチルクロロシラン0.5モルとヘキサメチルジシラザン0.5モルの混合物を攪拌下で2時間かけて滴下した。滴下終了後、40℃で5時間攪拌し、さらに0.2モルのメタノールを添加して室温で終夜放置した。翌日、副生した塩化アンモニウムを濾過で除去し、濾液を塩化アンモニウム水溶液で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥、濾過してから、減圧下で蒸留精製して2-エチルヘキシルアルコールのトリメチルシリルエーテル(L2)を得た。

(試験例1) 製造例1-1~1-6で製造したポリプロ

ピレンオキシド(P1)~(P6)、及び、老化防止剤、チキソ性付与剤を混合分散したものに、予め加熱乾燥により水分を除去した充填剤及び顔料を添加して混合し、さらにエビコート828(油化シェルエポキシ社製のビスフェノールA型エポキシ樹脂)、エポキシ硬化剤、可塑剤及び貯蔵安定剤を添加して混合した。さらにシラン化合物、硬化触媒を添加して混合・脱泡した後、空気中の湿分の進入を遮ることのできるシーリング材用カートリッジに充填して、本発明の組成物D1~D8、及び、比較の組成物D9~D12を得た。尚、各原料の種類及び量は表1に示した通りである。

【0084】各組成物の取り扱い易さ(取り扱い性)を3段階評価した(特に取り扱い易い◎、取り扱い易い：○、取り扱い難い：×、※概して組成物の粘度が低いもののほど取り扱い性が良い)。結果を表1-1に示す。

【0085】

【表1】

表1-1

組成物番号		質量割合								比較例			
		D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10	D11	D12
配合	ポリプロピレンオキシド P1	56.3	37.5	18.8	37.5	37.5	37.5		25		15		50
	P2												
	P3	18.8	37.5	56.3		37.5		37.5	25	37.5		75	50
	P4				37.5		37.5	37.5					
	P5									37.5			
エポキシ樹脂 (C)		25	25	25	25	25	25	25	50	25	25	25	
エポキシ硬化剤 (E)		4	4	4	4	9	9	9	6	4	4	4	
充填剤	ネオライト SP-T *3	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	ホワイトン 35 *4	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	中空球 1 *5				1	1							
	中空球 1 *6						1						
	中空球 1 *7							1					
顔料		5	5	5	5	5	5		5	5	5	5	5
可塑剤	ハイゾール *10	10	10	10	10	25			10	10	10	10	10
	G1						25						
チキソ性付与剤		3	3	3					3	3	3	3	3
シラン化合物 (F)	アミノシラン 1 *12				1			0.5					
	アミノシラン 2 *13					1							
	アミノシラン 3 *14						1		0.5	1	1	1	1
	エポキシシラン *15							0.5					
貯蔵安定剤	VINUS *16	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	TES *17												
老化防止剤	アデカスタブ LA52 *18					1		0.5					
	アデカスタブ LA5P *19					1		0.5					
	チオピン 27 *20	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	イルガノックス 1010 *21	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硬化触媒	AC *22				1								
	J1					1							
	J2						1						
	J3 *23	1	1	1					1	1	1	1	1
	DBTDL *24							0.1					
試験結果	取り扱い性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○

- *1 ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (旭化成エポキシ)
- *2 エピキエー H-3 (旭化成エポキシ)
- *3 帯質炭酸カルシウム (竹原化学工業 (株))
- *4 重質炭酸カルシウム (白石カルシウム工業 (株))
- *5 CEL-STAR SX-39 (東亜工業)
- *6 ニーカークフェノリックマイクロバルーンズ RJ0-0430 (ユニオンカーバイド)
- *7 マンネトマイクロスフェア-MFL-100CA (日本油研製)
- *8 マンネトマイクロスフェア-MFL-800CA (日本油研製)
- *9 酸化チタン (石原産業)
- *10 炭化水素系高沸点溶剤 (日本石油化学)
- *11 防錆アミド (機本化成)
- *12 3-アミノプロピルトリメトキシシラン
- *13 N- (2-アミノエチル) -3-アミノプロピルトリメトキシシラン
- *14 N- (2-アミノエチル) -3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン
- *15 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
- *16 ビニルトリメトキシシラン
- *17 テトラエトキシシラン
- *18 ヒンダードアミン系光安定剤 (旭電化工業株式会社)
- *19 ヒンダードアミン系光安定剤 (旭電化工業株式会社)
- *20 ベンゾトリアゾール系光安定剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社)
- *21 ヒンダードフェノール系酸化防止剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社)
- *22 リブチルスズビスアセチルアセトナート
- *23 リブチルスズオキシドと酢酸との反応物
- *24 リブチルスズワラレート

【0086】得られた組成物のうち、取り扱い性の良かった組成物 (11点) について、以下の試験を行った。結果を表1-2に示す。

(タックフリー試験) JIS A5758に準拠してタックフリー試験を行った。各組成物をカートリッジから押し出し、速やかにガラス板上に厚さ約3mmにヘラを用いて平らにならし、標準状態に置いた。エタノールで清浄した指先で、表面を軽く触れ、平らにならしたときから組成物が指先に付着しなくなるまでに要した時間を測定し、タックフリータイムとした。

(引張剪断試験) 各組成物をカートリッジから押し出して、23℃で50%の湿度下において、巾25mm、長さ100mm、厚み3mmのアルミニウム板に、接着面積25mm×25mm、厚み0.2mm程度となるように塗布し、30秒後、もう1片のアルミニウム板を互い違いに重ね合わせて密着させ、同条件で7日間養生後、5mm/分の引張速度にて引張剪断接着強さ (単位: kg/cm²) を測定した。

【0087】

【表2】

表1-2

組成物番号	配合	実施例								比較例		
		D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D10	D11	D12
配合	ポリプロピレンオキシド P1	54.3	37.5	18.8	37.5	37.5	37.5	37.5	25	75		37.5
	P2											
	P3											
	P4	18.8	37.5	54.3	37.5	37.5	37.5	37.5	25		75	37.5
	P5											
	P6											
エポキシ樹脂 (C)		25	25	25	25	25	25	25	50	25	25	
エポキシ硬化剤 (E)		4	4	4	4	4	4	4	8	4	4	
充填剤	ネオライト SP-T *3	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	ホウイソシ *4	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	中空体 1 *5											
	中空体 2 *6											
	中空体 3 *7											
	中空体 4 *8											
顔料		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
可塑剤	ハイゾール *10	10	10	10	10	25			10	10	10	10
	G1						25					
チキソ性付与剤		3	3	3					3	3	3	3
シラン化合物 (F)	アミノシラン 1 *12				1			0.5				
	アミノシラン 2 *13					1						
	アミノシラン 3 *14						1	0.5	1	1	1	1
	エポキシシラン *15											
貯蔵安定剤	YTM5 *16	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	TLS *17											
老化防止剤	アデカスタブLA81 *18					1		0.5				
	アデカスタブLA81P *19						1	0.5				
	チヨビシ27 *20	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	イルダノックス1010 *21	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硬化触媒	AC *22				1							
	J1					1						
	J2						1					
	J3 *23	1	1	1				1	1	1	1	1
試験結果	タックフリータイム(hr)	2.2	1.4	0.8	1.0	1.2	1.2	1.4	3.1	40	0.4	1.2
	引張剪断強度(kg/cm ²)	37	35	34	36	38	37	30	50	35	32	7

- *1 ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ)
- *2 エピキュアH-3 (油化シェルエポキシ)
- *3 高純度カルシウム (竹原化学工業 (株))
- *4 高純度カルシウム (白石カルシウム工業 (株))
- *5 CEL-STAR SX-39 (東亜工業)
- *6 ユーカーフェノリックマイグロバルーンズ 8J0-0930 (ユニオンカーバイド)
- *7 マツモトマイグロクロスフエア-MPL-100CL (松本油研製薬)
- *8 マツモトマイグロクロスフエア-MPL-BOGCA (松本油研製薬)
- *9 酸化チタン (石原産業)
- *10 酸化水素系高純度触媒 (日本石油化学)
- *11 脂肪族アミド (触媒化学)
- *12 3-アミノプロピルトリメトキシシラン
- *13 N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン
- *14 N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルトリメトキシシラン
- *15 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
- *16 ビニルトリメトキシシラン
- *17 テトラエトキシシラン
- *18 ヒンダードアミン系光安定剤 (旭電化工業株式会社)
- *19 ヒンダードアミン系光安定剤 (旭電化工業株式会社)
- *20 ベンゾトリアゾール系光安定剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社)
- *21 ヒンダードフェノール系酸化防止剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社)
- *22 ジブチルスズビスアセチルアセトナート
- *23 ジブチルスズオキシドと酢酸との反応物
- *24 ジブチルスズグラウレート

【0088】(試験例2)エピコート828(油化シェルエポキシ社製のビスフェノールA型エポキシ樹脂)に可塑剤、充填剤、顔料を添加して混合し、これをA剤とした。また、製造例1-1~1-6で製造したポリプロピレンオキシド(P1)~(P6)にモジュラス調整剤、空気硬化性化合物を添加して混合し、さらに老化防止剤、チキソ性付与剤を添加して混合分散したものに、予め加熱乾燥により水分を除去した充填剤及び顔料を添加して混合し、さらに可塑剤、貯蔵安定剤及びエポキシ硬化剤を添加して混合した。さらにシラン化合物、硬化触媒を添加して混合・脱泡して、これをB剤とした。

尚、各原料の種類及び量は表2に示した通りである。

【0089】得られたA剤及びB剤を、使用の直前に混合・攪拌して、本発明の組成物D13~D20、及び、比較の組成物D21~D24を得た。各組成物の取り扱い易さ(取り扱い性)を3段階評価した(特に取り扱い易い◎、取り扱い易い○、取り扱い難い×、※概して組成物の粘度が低いものほど取り扱い性が良い)。結果を表2-1に示す。

【0090】

【表3】

圖 2-1

組成物番号			質量例								比率例			
			D13	D14	D15	D16	D17	D18	D19	D20	D21	D22	D23	D24
配合 (A剤)	エポキシ樹脂 (C)	エピコート828 *1	35	25	25	15	35	25	15	50	25	15	25	
	充填剤	ネオライトSP-T *3 ホワイトン59 *4	20 45	20 45	20 45	10 45	20 45	20 45	10 45	20 45	20 45	10 45	20 45	
	顔料	KR300 *9	5	5	5	5	5	5		5	5	5	5	
	可塑剤	ハイゾール *10	5	5	5	5	5	5	5		5	5	5	
	(B剤) ポリプロピレンオキサイド	P1 P2 P3 P4 P5 P6	50.3 	37.5 	18.8 	37.5 	37.5 	37.5 	37.5 37.5	25	37.5	75		50
充填剤	ネオライトSP-T *3 ホワイトン59 *4 中空体1 *5 中空体1 *6 中空体3 *7 中空体4 *8	30 60	30 60	30 60	30 60 1	30 60 1	30 60 1	30 60 1	30 60 1	30 60 1	30 60 1	30 60 1	30 60 100	
可塑剤	ハイゾール *10 G1 G2 DOP *25	5 	5 	5 		20 	20 		5 	5 	5 	5 	10	
チキソ性付与剤	ディスパロン1305 *26	3	3	3					3	3	3	3	3	
シラン化合物 (F)	アミノシラン1 *12	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
野蔵安定剤	VTHS *16 TES *17	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	
老化防止剤	アデカスタブLA62 *18 アデカスタブLA63P *19 テラピンJ27 *20 イルガノックス1010 *21	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	0.5 0.5 1 1	0.5 0.5 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	
セグウェア調整剤	L1 L2 L3 *27 L4 *28				1.3	0.1		0.4 0.5						
窒素硬化性化合物	阻化	5	5	5	8	5	5		5	5	5	5	5	
充硬化性化合物	アロニクスK309 *29	3	3	3		3	3	10	3	3	3	3	3	
エポキシ硬化剤 (E) 2,4,6-トリメチルベンゾジエチレントリアミン		5	5	5	2.5 5	2.5 5	2.5 5	2.5 5	5	5	5	5	5	
硬化触媒	AC *22 J1 J2 J3 *23 DBTDL *24 J4 *30				1 0.2	1 0.2	1 0.2		1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	
試験結果	取扱い易性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	

- 1 ビスフェノール型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ)
- 2 酢酸アセチルシウム (竹原化学工業 (株))
- 3 重質硫酸カルシウム (白石カルシウム工業 (株))
- 4 CEL-STAR SX-39 (東亜化学)
- 5 ユーロポリリソックマクロポラマーズ 8J10-0930 (ユニオンカーバイド)
- 6 マツモトマイクロスフェア-MFL-100CA (松本油脂研査)
- 7 マツモトマイクロスフェア-MFL-800CA (松本油脂研査)
- 8 融性炭 (石原炭素)
- 9 酸化水素系高濃度溶液 (日本石油化学)
- 10 3-アミノプロピルトリメトキシシラン
- 11 ニルトリメトキシシラン
- 12 テトラエトキシシラン
- 13 ヒンダードアミン系光安定剤 (旭電化工業株式会社)
- 14 ヒンダードアミン系光安定剤 (旭電化工業株式会社)
- 15 ベンゾイルアミン系光安定剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社)
- 16 ヒンダードアミン系光安定剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社)
- 17 ヒンダードアミン系光安定剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社)
- 18 リブチルスズビスオキシセチルヘキサノート
- 19 リブチルスズビスオキシドと酸酸との反応物
- 20 リブチルスズエテラウレート
- 21 フタル酸ジ-2-エチルヘキシル
- 22 炭酸二エチル (興泰化成)
- 23 フェニルオキシトリメトキシシラン
- 24 ヘキサメチルシラン
- 25 特殊アリレート (東亞合成化学工業)
- 26 2-エチルヘキサンス/ノラリルアミン=1/1の混合・反応物

【0091】得られた組成物のうち、取り扱い性の良かった組成物（11点）について、以下の試験を行った。結果を表2-2に示す。

(タックフリー試験) J I S A 5 7 5 8 に準拠してタックフリー試験を行った。主剤及び硬化剤を均一に混合後、速やかにガラス板上に厚さ約 3 mm にヘラを用いて平らにならし、標準状態に置いた。エタノールで清淨した指先で、表面を軽く触れ、平らにならしたときから組成物が指先に付着しなくなるまでに要した時間を測定

し、タックフリータイムとした。

(引張剪断試験) A剤及びB剤を均一に混合し、23℃で50%の湿度下において、巾25mm、長さ100mm、厚み3mmのアルミニウム板に、接着面積25mm×25mm、厚み0.2mm程度となるように塗布し、30秒後、もう1片のアルミニウム板を互い違いに重ね合わせて密着させ、同条件で7日間養生後、5mm/分の引張速度にて引張剪断接着強さ(単位: kg/cm²)を測定した。

【0092】

* * 【表4】

表2-2

組成物番号			実量例								比較例			
			D13	D14	D15	D16	D17	D18	D19	D20	D22	D23	D24	
配合 (A剤)	エポキシ樹脂 (C)	エポコート828 *1	25	25	25	25	25	25	25	50	25	25		
	充填剤	ネオライトSP-T *3 ホワイトンSB *4	20 45	20 45	20 45	20 45	20 45	20 45	20 45	20 45	20 45	20 45		
	顔料	RR380 *9	5	5	5	5	5	5		5	5	5		
	可塑剤	ハイゾール *10	5	5	5	5	5	5	5		5	5		
(B剤)	ポリプロピレンオキサイド	P1 P2 P3 P4 P5 P6	30.3 18.8	37.5 37.5	18.8 56.3	37.5 37.5	37.5 37.5	37.5 37.5		25 25	75 75		50 50	
	変換剤	ネオライトSP-T *3 ホワイトンSB *4 中空体1 *5 中空体2 *6 中空体3 *7 中空体4 *8	20 60	20 60	20 60	20 60	20 60	20 60	20 60	20 60	20 60	20 60	50 100	
	可塑剤	ハイゾール *10 C1 C2 DOP *25	5 5	5 5	5 5		20 20			5 5	5 5	5 5	10 10	
	チキソ性付与剤	ディスパロン2305 *28	3	3	3					3	3	3	3	
	シラン化合物 (F)	アミノシラン1 *12	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	貯蔵安定剤	VTHS *16 TES *17	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	老化防止剤	アデカスタブLA62 *18 アデカスタブLA32P *19 チメビン321 *20 イルガノックス1010 *21	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	0.5 0.5 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1		
	モジュラス調整剤	L1 L2 L3 *27 L4 *28				1.3	0.7		0.4 0.4					
	空気硬化性化合物	桐油	5	5	5	8	5	5		5	5	5	5	
	光硬化性化合物	アロニクスK309 *29	3	3	3		3	3	10	3	3	3	3	
	エポキシ硬化剤 (E) 2,4,6-トリメチルベンゾイル トリエチルアンモニウム		5	5	5	2.5 5	2.5 5	2.5 5	2.5 5	5	5	5	5	
	硬化触媒	AC *22 J1 J2 J3 *23 DSTOL *24 J4 *30	1 1	1 1	1 1	0.2	1 1	1 1		1 1	1 1	1 1	1 1	
試験結果			タックフリータイム[hr] 引張強度[MPa]	1.6 37	1.0 35	0.8 34	0.7 35	0.8 38	0.7 37	0.9 30	2.2 50	28 35	0.3 32	0.8 34

- *1 ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (旭化成ケミカル)
 *2 縮合型カルシウム (竹田化学工業 (株))
 *3 縮合型カルシウム (富士カルシウム工業 (株))
 *4 CEL-STAR S1-39 (東亜工業)
 *5 ユーカーフェノリックマイクロバルーンズ BJD-0930 (ユニオンカーバイド)
 *6 マツモトマイクロスフェア-NFL-100CA (松本地産製薬)
 *7 マツモトマイクロスフェア-NFL-80CCA (松本地産製薬)
 *8 酸化チタン (石原産業)
 *9 酸化チタン高純度品 (日本石油化学)
 *10 ヒンダードアミン系光安定剤 (旭電化工業株式会社)
 *11 ヒンダードアミン系光安定剤 (旭電化工業株式会社)
 *12 ヒンダードフェノール系酸化防止剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社)
 *13 ジブチルスズビスアセチルセトナート
 *14 ジブチルスズオキサイドと酢酸との反応物
 *15 ジブチルスズジラウレート
 *16 フタル酸ジエチルヘキシル
 *17 水添ひまし油 (調本化成)
 *18 フェニルオキシトリメチルシリラン
 *19 ヘキサメチルジシラン
 *20 特殊アクリレート (東亜合成化学工業)

【0093】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、工業的に容易に取り扱い可能なシラン化合物を原料として得られる加水分解性ケイ素基を有する重合体を用い、

低粘度で取り扱い性に優れ、かつ、硬化後の硬化物の機械強度及び被着体との接着性に優れ、その上、硬化速度が広い範囲で調整可能な硬化性組成物を得ることができ

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

ターマード (参考)

C 0 9 D 171/02

C 0 9 D 171/02

183/12

183/12

201/10

201/10

C 0 9 K 3/10

C 0 9 K 3/10

G

L

F ターム (参考) 4H017 AA03 AB08 AB15 AB17 AC01

AC05 AC17

4J002 AC07Y AC11Y CD00X CH05W

CP10W EF006 EN036 EN066

EN096 EU076 EV236 EX067

EX076 EX087 FD146 FD150

4J038 DB001 DB002 DF021 DF022

GA13 GA15 JA42 JA57 JB01

JC32 JC34 JC35 JC36 KA03

KA04 MA14 NA11 NA12 NA23

PB12